

ORSAY
Série A, n°
N° d'ordre :
871

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS-SUD**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

par

Joseph VIRLET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RELAXATION NUCLEAIRE
ET DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES HEXAFLUORURES SOLIDES**

Soutenue le 7 Décembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL

Président

**MAGAT
DE GENNES
BROT
RIGNY**

Examineurs

ORSAY
Série A, n⁰
N⁰ d'ordre :
871

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS-SUD**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

par

Joseph VIRLET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RELAXATION NUCLEAIRE
ET DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES HEXAFLUORURES SOLIDES**

Soutenue le 7 Décembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL

Président

MAGAT

DE GENNES

Examineurs

BROT

RIGNY



REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur FRIEDEL a porté à ce travail un intérêt constant et bienveillant ; je suis heureux de lui exprimer ma gratitude.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Professeurs MAGAT et DE GENNES d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur BROT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et Monsieur le Professeur BLOOM qui, par leurs conseils et leurs critiques, m'ont fait profiter de leurs connaissances de la dynamique moléculaire.

Cette thèse a été préparée dans les laboratoires de la Division de Chimie, du Commissariat à l'Energie Atomique, à Saclay. Que Monsieur FREJACQUES, Directeur de la Division de Chimie, veuille bien, avec Monsieur PLURIEN et Monsieur MASSIGNON, trouver ici l'expression de mes remerciements pour les facilités matérielles et l'environnement scientifique dont j'ai bénéficié.

Ce travail doit beaucoup à l'efficace direction de Monsieur RIGNY. J'ai profité de l'ouverture et de l'impulsion constante qu'il a données à son laboratoire de résonance magnétique. Après m'avoir proposé cette étude, au cours de fréquentes discussions, il m'a fait bénéficier de son expérience en résonance magnétique et de ses raisonnements intuitifs et rigoureux ; par son sens physique, l'étendue de sa connaissance en physique et en chimie, il m'a sans cesse provoqué à dépasser le cadre d'une technique particulière dans l'abord des problèmes et l'interprétation des résultats. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance et de ma profonde gratitude.

Je voudrais enfin remercier tous ceux qui, à des titres très divers m'ont permis de mener à bien ce travail, les chercheurs du laboratoire de résonance magnétique, bien sûr, pour leur cordialité et leur aide quotidienne, mais aussi tous les membres des autres laboratoires avec qui la collaboration fut féconde, et parfois indispensable, en particulier Madame CHARPIN, Monsieur DRIFFORD et Monsieur MICHEL qui m'ont aidé de leur expérience en cristallographie, en spectrométrie Raman, en chimie du fluor et m'ont communiqué des résultats inédits, Messieurs COSTE, LEGRE et LAMBERT qui nous ont fait largement profiter de leur compétence en réalisant les spectromètres de résonance nucléaire en impulsions, puis en les modifiant au fur et à mesure de l'évolution des expériences, sans oublier Mesdemoiselles GUILLOU et GOMEZ qui ont accompli la tâche ingrate de dactylographier ce texte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547106_0034

PLAN

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I.</u>	
<u>I.1 - LES HEXAFLUORURES</u>	5
1.1 - Structure de la molécule	5
1.2 - Structure des phases cristallines	5
1.3 - Transitions de phase - Données thermodynamiques	7
1.4 - Solutions solides	9
1.5 - Déplacements chimiques et couplages indirects	9
1.6 - Préparation des échantillons.	10
<u>I.2 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE</u>	11
2.1 - Effets des mouvements moléculaires en RMN	11
2.2 - Relaxation dans les solides	12
2.3 - Mouvements rapides	13
2.4 - Mouvements lents	14
2.5 - Mesure du temps de relaxation de l'énergie dipolaire	15
2.6 - Vitesses des mouvements moléculaires et méthodes d'étude par RMN	19
2.7 - R.M.N. en impulsions sélectives	22
2.8 - Méthodes expérimentales	24
2.9 - Appareillage utilisé en irradiation continue	24
2.10 - Spectromètres de RMN en impulsions	25
2.11 - Température	25
<u>CHAPITRE II - MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES HEXAFLUORURES SOLIDES EN PHASE ORDONNEE - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION</u>	29
<u>II.1 - LES HEXAFLUORURES DES METAUX : UF_6, MoF_6</u>	29
1.1 - Les formes de raie	29
A) - La raie d'absorption à basse température	29
B) - La raie d'absorption à haute température - Mouvement de réorientation	31

1.2 - Etude de la relaxation nucléaire dans MoF_6 et UF_6	31
orthorhombiques	31
A) - Relaxation de l'énergie Zeeman	31
- MoF_6	35
- UF_6	35
B) - Relaxation de l'énergie dipolaire - Mouvements lents	39
II.2 - <u>LES SOLUTIONS SOLIDES MoF_6 - UF_6</u>	39
2.1 - Solution riche en MoF_6	39
A) - Relaxation	42
B) - Etude des spectres d'absorption	44
2.2 - Solution riche en UF_6	48
2.3 - Vitesse des mouvements de réorientation, en phase ordonnée, au moment de la transition orientationnelle ordre-désordre	50
2.4 - Largeur de raie et homogénéité des solutions	50
A) - Solution riche en MoF_6	51
B) - Solution riche en UF_6	51
II.3 - <u>MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LA PHASE A BASSE SYMETRIE DE SF_6, SeF_6 et TeF_6</u>	51
CHAPITRE III - <u>MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES HEXAFLUORURES EN PHASE PLASTIQUE</u>	53
III.1 - <u>MOUVEMENTS MOLECULAIRES ET RELAXATION NUCLEAIRE DANS LES HEXAFLUORURES PURS.</u>	55
1.1 - Résultats expérimentaux - Le mouvement de translation	55
A) - Etude de la relaxation transversale et longitudinale en fonction de la fréquence, dans MoF_6 et WF_6	59
B) - Etude de la relaxation dans SF_6 , SeF_6 et TeF_6 - Mouvements de translation lents.	60
C) - Le mouvement de translation - Discussion	66
1.2 - Le mécanisme de relaxation indépendant de la température - Mouvement de réorientation	71
1.3 - Réorientations et structure de la phase plastique	76
III.2 - <u>RELAXATION NUCLEAIRE DANS LA SOLUTION $(\text{UF}_6)_8$ - $(\text{MoF}_6)_{92}$ EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE CUBIQUE PLASTIQUE</u>	76
2.1 - Relaxation et mouvement de réorientation dans la solution en phase liquide	77
2.2 - Relaxation dans la solution $(\text{MoF}_6)_{92}$ - $(\text{UF}_6)_8$ en phase plastique	79
A) - Relaxation croisée	84
B) - Influence de l'interaction spin-rotation - Effet Overhauser	85
C) - Homogénéité de la solution	

CHAPITRE IV - CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION - INFLUENCE DES DIVERS MODELES DE REORIENTATION SUR LES VALEURS DES TEMPS DE RELAXATION	87
IV.1 - <u>MODELES DE MOUVEMENT ET FONCTIONS DE CORRELATION</u>	87
1.1 - Termes intra-moléculaires	88
A) - Réorientations d'une molécule (modèle)	88
B) - Fonctions de corrélation - Définition et généralités	88
C) - Calcul des probabilités conditionnelles	90
D) - Fonction d'autocorrélation	91
E) - Cas des hexafluorures en réorientation isotrope	91
F) - Cas des hexafluorures en réorientation autour d'un axe C_3	94
1.2 - Termes intermoléculaires	94
A) - Mouvements relatifs de deux molécules voisines	94
B) - Calcul des fonctions d'autocorrélation	95
C) - Termes constants	98
D) - Cas des hexafluorures en réorientation isotrope	98
E) - Cas des hexafluorures en réorientation autour d'un seul axe C_3	99
F) - Seconds moments et corrélations	102
- MoF_6	102
- C_6H_6	103
G) - Fonctions de corrélation de deux quantités liées à deux paires de spins	104
H) - Forme générale des fonctions de corrélation	107
IV.2 - <u>CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION - MOUVEMENTS RAPIDES</u>	107
2.1 - Calcul du T_Z	107
A) - Expression générale	107
B) - Relation entre la vitesse de relaxation et le second moment	109
C) - Vitesse de relaxation de l'énergie Zeeman dans les hexafluorures	109
D) - Relaxation de l'énergie Zeeman due à la modulation de l'anisotropie du déplacement chimique	111
E) - Détermination du mouvement relatif de deux molécules	111
2.2 - Calcul du T_D	112
A) - Expression générale	112
B) - Application à MoF_6 en réorientation "isotrope"	114

C) - Valeur des termes contenant des fonctions de corrélation à trois spins	118
D) - Comportement asymptotique du T_D	119
IV.3 - <u>CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION T_Z et T_D</u> <u>POUR LES MOUVEMENTS TRES LENTS</u>	120
A) - Relaxation de l'énergie dipolaire	120
B) - Relaxation de l'énergie Zeeman	120
C) - Expression du T_Z et du T_D pour toutes les vitesses de mouvements	122
IV.4 - <u>CONCLUSION</u>	124
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	
<u>APPENDICE A</u>	129
<u>APPENDICE B</u>	141
<u>APPENDICE C</u>	147
<u>REFERENCES</u>	151

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RELAXATION NUCLEAIRE ET DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES HEXAFLUORURES SOLIDES

INTRODUCTION

Dans les phases condensées, l'énergie de cohésion de certains groupes d'atomes (molécules dans les cristaux moléculaires, ions polyatomiques dans certains cristaux ioniques) est beaucoup plus élevée que les énergies d'interaction de ce groupe avec les atomes voisins. On peut alors considérer ce groupe d'atomes comme un corps solide capable de se déplacer dans le champ créé par ses voisins (autrement dit, on peut considérer que les énergies des modes externes à ce groupe sont bien plus faibles que celles des modes internes et qu'il est possible de les considérer séparément).

Dans les phases cristallines ordonnées, les positions moyennes des atomes sont parfaitement déterminées par leurs positions dans le motif élémentaire et par la répétition périodique de celui-ci. On observe dans ces phases ordonnées des mouvements de réorientation très rapides de certains groupes d'atomes autour de leurs axes de symétrie, mouvements par lesquels des atomes équivalents s'échangent entre eux.

Dans les phases liquides, l'ordre cristallin à longue distance n'existe plus : les positions et les orientations des molécules et des ions sont aléatoires ; il en est de même pour leurs mouvements de réorientation ou de translation.

Il peut exister entre ces deux états des états intermédiaires où le désordre n'est pas complet : seul l'un des paramètres qui déterminent la position des groupes d'atomes devient aléatoire, tandis que subsiste un certain ordre. Ainsi dans les cristaux liquides l'ordre de position est perdu, tandis que l'ordre d'orientation subsiste. Si au contraire dans un cristal moléculaire, c'est l'ordre de position qui subsiste, tandis que l'orientation des molécules devient désordonnée, on aura affaire à un "cristal plastique".

L'ordre d'apparition de ces deux types de désordre va dépendre de la forme des molécules : des molécules longues et linéaires auront tendance à fournir des "cristaux liquides", tandis que des molécules dont l'enveloppe de Van der Waals ne s'éloigne pas beaucoup d'une sphère, "les composés globulaires" auront tendance à former des cristaux plastiques" [1,2].

On peut donc dire que dans ces composés (cristaux liquides ou plastiques), la fusion se fait en plusieurs temps : le désordre caractéristique de la phase liquide n'apparaît pas en une seule fois, mais graduellement, par étapes, au cours de plusieurs transitions. On conçoit l'intérêt que présentent ces composés pour une étude des mécanismes de la fusion

[3, 4, 5].

L'étude des cristaux plastiques a déjà été abordée par des méthodes très diverses et complémentaires : calorimétrie, diffraction des rayons X, spectromètre infrarouge et Raman, relaxation diélectrique, résonance magnétique nucléaire ; des mesures des propriétés mécaniques sont aussi très utiles.

Les hexafluorures solides forment des cristaux moléculaires ; qui plus est, tous, à l'exception des hexafluorures d'actinides, présentent une phase haute température plastique. La petite taille et la haute symétrie de ces molécules globulaires les rend particulièrement intéressantes : elles sont assez proches des "molécules" mono-atomiques de gaz rares dont la phase solide peut être considérée comme un modèle des cristaux plastiques en ce qui concerne les mouvements de diffusion des molécules.

D'autre part, l'étude des mouvements dans les hexafluorures liquides a montré que la RMN était sensible aux variations du moment angulaire de rotation des molécules [6, 7]. Ce paramètre qu'il est rare de pouvoir mesurer apporte une information supplémentaire très intéressante pour définir le type des mouvements de réorientation.

Nous présentons ici une étude, par Résonance Magnétique Nucléaire, des mouvements moléculaires dans plusieurs hexafluorures solides dont les molécules ont toutes la même symétrie, et ne diffèrent que par leur taille.

L'étude des mouvements se fait le plus souvent en fonction de la température ; il est aussi intéressant de chercher à modifier le potentiel dans lequel se déplacent les molécules : on peut atteindre ce résultat en faisant varier la pression à laquelle est soumise l'échantillon ; mais une autre manière de procéder consiste à étudier le mouvement non dans le composé pur, mais dans une solution solide. C'est ce que nous avons fait en étudiant les mouvements dans les solutions solides des hexafluorures de molybdène et d'uranium.

Si la RMN ne permet pas une étude exhaustive de mouvements moléculaires en phase solide, la gamme des vitesses de mouvement qu'elle permet d'atteindre n'a cessé de s'étendre. La mesure de la largeur des raies d'absorption est une méthode de tout ou rien permettant de dire s'il existe un type de mouvement ayant une fréquence supérieure à 10^5 Hz. L'utilisation de la relaxation de l'énergie Zeeman a étendu le domaine d'étude à des zones autres que celles où se rétrécissent les raies d'absorption, en particulier la zone des mouvements rapides ($10^{-12} < \tau < 10^{-5}$ sec.). Récemment, l'apparition de nouvelles techniques utilisant la relaxation de l'énergie dipolaire a permis au contraire d'envisager l'étude des mouvements très lents, à l'échelle de la seconde ou même plus.

Pour que la RMN soit utilisable, il faut que les molécules portent des noyaux ayant un moment magnétique nucléaire élevé, ce qui est réalisé pour les hexafluorures : le noyau de fluor ^{19}F est en effet après le proton ^1H celui qui donne le signal le plus intense. On peut aussi noter que la RMN, à la différence de la relaxation diélectrique (qui permet d'étudier des mouvements dans la même gamme de vitesses), peut être utilisée pour des molécules parfaitement symétriques et sans moment dipolaire.

La RMN est sensible aux effets de couplage dipolaire magnétique entre noyaux voisins et permet donc d'obtenir des informations sur les mouvements relatifs intermoléculaires.

lares à courte distance. Aussi a-t-on souvent parlé de la RMN comme moyen d'étude des corrélations entre mouvements moléculaires. Nous essayerons de voir quelles sont ses possibilités réelles dans le cas des réorientations des molécules de haute symétrie.

Après un rappel sur les propriétés physiques des hexafluorures, nous décrirons rapidement quelques unes des méthodes de RMN qui ont été utilisées pour ce travail, particulièrement pour l'étude des mouvements lents, et nous donnerons quelques indications sur les aspects expérimentaux.

L'étude des phases ordonnées à basse symétrie, sera abordée au deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, après une courte introduction sur les phases plastiques en général, on présentera les phénomènes de relaxation en phase cubique plastique, et leur interprétation.

Les détails des calculs des temps de relaxation dans les phases ordonnées, et en particulier celui du temps T_D de relaxation de l'énergie dipolaire seront donnés dans le quatrième chapitre. On cherchera aussi l'influence que peuvent avoir les divers modèles de mouvements sur les valeurs des temps de relaxation et du second moment, et en particulier dans quelle mesure la RMN permet de déceler la présence de corrélations.

CHAPITRE I

I.1 - LES HEXAFLUORURES [8]

Les éléments qui se combinent au fluor pour donner des hexafluorures de formule générale MF_6 sont soit des métaux de transition tels que Mo, W, U, soit des métalloïdes tels que S, Se, Te.

Tous les hexafluorures ont en commun une grande volatilité. Ils diffèrent cependant profondément par leur réactivité chimique : SF_6 est un gaz parfaitement inerte alors que les hexafluorures métalliques sont d'excellents fluorants, fortement corrosifs, s'hydrolysant très facilement pour former de l'acide fluorhydrique. Ils doivent être manipulés en atmosphère parfaitement anhydre.

Ce sont les hexafluorures non magnétiques qui se prêtent bien aux études par RMN : certains sont seulement diamagnétiques (SF_6 , SeF_6 , TeF_6) tandis que d'autres présentent en outre un paramagnétisme indépendant de la température (MoF_6 , WF_6 , UF_6) [9].

I.1.1. Structure de la molécule

Une molécule d'hexafluorure se présente, en phase gazeuse, comme un octaèdre régulier de fluors avec l'atome métallique au centre (tableau 1, figure 1).

Les spectres de RMN en haute résolution montrent que, à l'état liquide, les six atomes de fluor sont équivalents [10], et donc que la molécule reste symétrique.

Cet octaèdre régulier subit en phase solide une légère distorsion. Ainsi les mesures cristallographiques [11], confirmées par des études de RMN large bande [12 - 14], ont montré que la molécule d' UF_6 était en phase solide légèrement distordue, l'un des axes C_4 de l'octaèdre étant légèrement plus long (2.1 Å) que les deux autres (2.0 Å) (figure 1).

I.1.2. Structure des phases cristallines

L'étude cristallographique complète de l'hexafluorure d'uranium a été effectuée par HOARD et STROUPE [11]. Ils ont pu déterminer la position des atomes d'uranium et de fluor dans la maille élémentaire orthorhombique dont le groupe d'espace est D_{2h}^{16} - Pnma. Dans la structure idéale, les fluors sont empilés en réseau compact et les molécules restent des octaèdres réguliers. Les différences, faibles, entre les paramètres observés et idéaux correspondent à de légères distorsions des molécules (cf. paragraphe I.1.1).

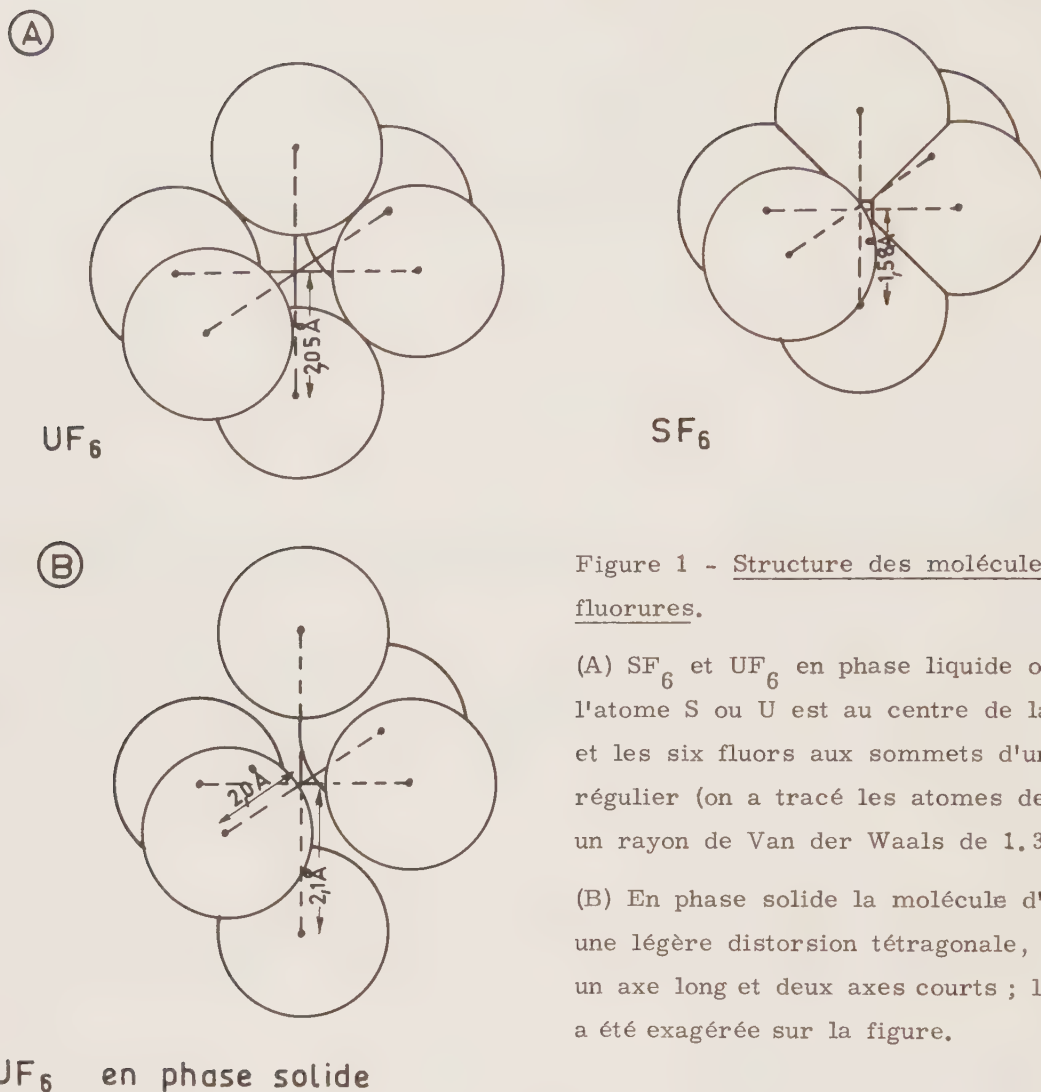


Figure 1 - Structure des molécules des hexafluorures.

(A) SF₆ et UF₆ en phase liquide ou gazeuse ; l'atome S ou U est au centre de la molécule et les six fluors aux sommets d'un octaèdre régulier (on a tracé les atomes de fluor avec un rayon de Van der Waals de 1,35 Å)

(B) En phase solide la molécule d'UF₆ subit une légère distorsion tétragonale, et possède un axe long et deux axes courts ; la distorsion a été exagérée sur la figure.

Les spectres de la plupart des autres hexafluorures métalliques ont été étudiés plus récemment par SIEGEL et NORTHROP [15]. A basse température, tous ces hexafluorures ont une structure analogue à celle de UF₆ ; comme ces études ne donnent pas la position des atomes dans la maille élémentaire, celles-ci ont été calculées pour MoF₆ en effectuant par rapport aux positions des atomes dans la maille d'UF₆ les corrections correspondant à la variation des distances M - F dans la molécule et des dimensions de la maille entre ces deux composés. A haute température tous ces hexafluorures, à l'exception des hexafluorures des actinides, présentent une phase cubique centrée beaucoup moins compacte que la phase orthorhombique observée à basse température.

Les spectres de poudre des hexafluorures des métalloïdes SF₆, SeF₆, TeF₆ ont été étudiés par MICHEL et al. [17, 18]. A haute température, on observe une phase cubique analogue à celle des hexafluorures métalliques. A basse température, d'autres réflexions, peu intenses, apparaissent qui correspondent à une phase de basse symétrie dont on n'a pu déterminer ni le groupe d'espace, ni les distances réticulaires.

	Phase orthorhombique					Phase cubique			Liquide	
	Paramètres de la maille (Å)			densité g/cc	température(°C)	maille (Å)	densité (g/cm ³)	température(°C)	densité g/cm ³	température(°C)
UF ₆	9.900	8.962	5.207	5.061	+ 25				3.62	65
WF ₆	9.68	8.81	5.09	4.56	- 20	6.28	3.99	0	3.50	5
MoF ₆	9.61	8.75	5.07	3.27	- 36	6.23	2.88	+ 5	2.544	21
TeF ₆				4.006	- 195	6.32	3.16	- 40	2.653	- 35
SeF ₆				3.48	- 195	5.99	3.01	- 80	2.227	- 30
SF ₆				2.68	- 195	5.79	2.51	- 150	1.819	- 45

TABLEAU 1

Hexafluorures en phases condenséesParamètres des mailles cristallines et densités

Les hexafluorures présentent un coefficient de dilatation élevé. Ainsi, pour MoF₆ en phase orthorhombique on aurait $d = 3.619 - 0.00130T$ g/cm³ [19] ; pour UF₆ entre 25 ± 1°C et 62.5° on observe une diminution moyenne de la densité de 0.0035 g/cm³/°C [20]. On obtient ainsi pour le produit du coefficient de dilatation en volume par la température de fusion: les valeurs de 0.4 pour MoF₆ et de 1.1 pour UF₆, bien supérieures à la valeur ordinaire 0.1 pour les cristaux moléculaires [21]. La mesure de la variation des distances réticulaires donne pour SeF₆ un coefficient de dilatation linéaire moyen de $3.6 \cdot 10^{-4}$ /deg entre - 80° et - 120° ce qui correspond à une dilatation en volume du même ordre de grandeur que pour MoF₆ [17, 18].

I.1.3. Transitions de phase - Données thermodynamiques

Les températures des transitions de phase et les variations des fonctions thermodynamiques à ces températures sont assez bien connues pour les hexafluorures métalliques pour lesquels des mesures de chaleur spécifique ont été faites assez récemment.

Par contre, pour les hexafluorures des métalloïdes, les données sont bien plus anciennes et moins précises ; la mesure de la chaleur spécifique n'a été faite que pour SF₆ [22]. Pour les deux autres hexafluorures SeF₆ et TeF₆, il faut se contenter des données déduites de l'étude des courbes de tension de vapeur. Ainsi, si la transition solide - solide de SF₆ à 94.30°K est connue par la mesure de la chaleur spécifique, celle de TeF₆ n'était

	d(M-F) (Å)	Masse moléculaire	Transition solide-solide		Fusion		Sublimation	
			T _t (°K)	(u. e.)	T _F (°K)	(u. e.)	T (°K)	kcal/mole
UF ₆	1.996	352.07	aucune		337.212 ^g	13.60 ^h	329.66(t.p) ^h	4.582 ^h
WF ₆	1.84	297.86	265 ^d	5.28 ^d 7 à 8 ^b	275.16 ^d	1.45 ^d 3.7 ^b	298 ^e	8.720 ^j
MoF ₆	1.833	209.95	263.50 ^f	7.412 ^f	290.76 ^f	3.557 ^f	298	8.500 ⁱ
TeF ₆	1.83 ^a	241.61	199.66 ^{c*}		237.3 ^c	(8.03) ^c	209.3°(t.p) ^c	6.470 ^c
SeF ₆	1.68 ^a	192.96	173+15 ^a		238.5 ^c	(8.45) ^c	226.5 (t.p) ^c	6.600 ^c
SF ₆	1.57 ^a	146.066	94.30 ^e	4.08 ^e	222.5 ^e	6.4 ^e (6.25) ^c	209.35 (t.p) ^c	5.640 ^c

TABLEAU 2
Transitions de phase des hexafluorures
Données thermodynamiques

- a Réf. [17]
- b B.WEINSTOCK, E.F. WESTRUM, G.L. GOODMAN, Proc.Eight.Int.Conf.on Low Temperature Physics, (1962), 405
- c YOST, CLAUSSEM, J. Am. Chem. Soc., 55, 885, (1933)
- c* id. ; pour cette température YOST et CLAUSSEM ont observé une discontinuité de la courbe en tension de vapeur.
- d G.A. CADY et G.B. HARGREAVES, J. Chem. Soc., (1961), 1563.
- e Réf. [22]
- f Réf. [19]
- g F.G. BRICKEWEDDE, H.J. HOGE, R.B. SCOTT, Natl. Bur. Standards, 1948, Report A-607.
- h Réf. [20] p.415
- i KELLY, U.S. Bur. Mines, 1935, Bull. 383.
- j O.RUFF, EISNER, HELLER, Z. Anorg. Chem. (1931), 196, 416.

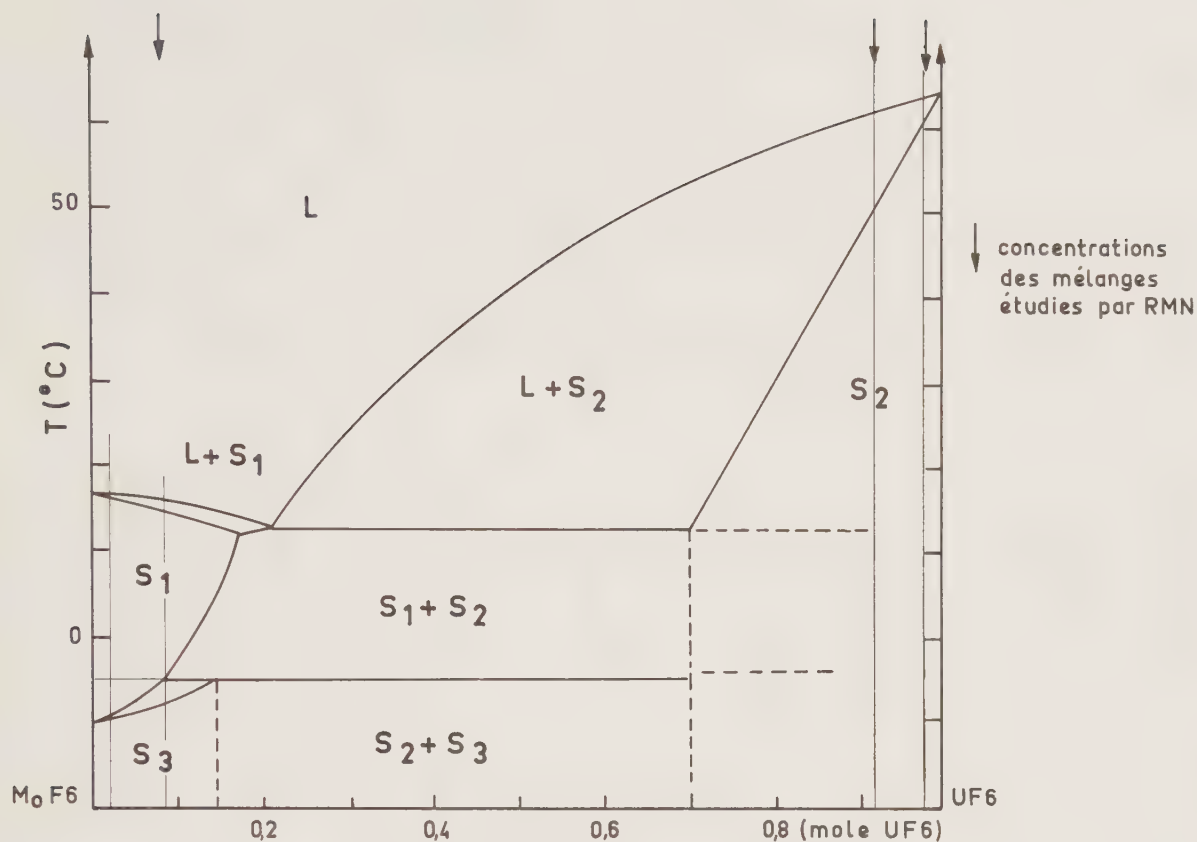


Figure 2 - Diagramme de phase du mélange MoF_6 - UF_6 en phases condensées [23].

L = liquide ; S_1 = solide cubique ; S_2 et S_3 = solide orthorhombique.

connue que par une discontinuité de la courbe de tension de vapeur du solide, tandis que l'on ignorait l'existence de celle de SeF_6 . On trouvera dans le tableau 2 les températures des diverses transitions pour les composés étudiés, ainsi que les valeurs des variations d'entropie ou d'enthalpie aux changements de phase.

I.1.4 Solutions solides

Il n'est pas surprenant que des hexafluorures dont les propriétés sont voisines forment des solutions solides. Ainsi en est-il pour le mélange MoF_6 - UF_6 , dont le diagramme de phase (phases condensées) a été établi par TREVOROW et al. [23]. Nous le reproduisons sur la figure 2 avec indication des concentrations des mélanges que nous avons étudiés par RMN.

I.1.5 Déplacements chimiques et couplages indirects

Avant la description des méthodes de RMN utilisées pour cette étude, on trouvera enfin le rappel de quelques résultats des mesures en RMN haute résolution sur les hexafluorures (tableau 3). On notera en particulier, pour les hexafluorures métalliques, l'importance des déplacements chimiques.

Composés	Déplacement chimique ($\text{CCl}_3\text{F}_{\text{ext}}$, ppm)	Couplage indirect M - F	
		Noyau	J_{MF} cycles sec. ⁻¹
UF_6	$- 760 \pm 3$ (a)		
MoF_6	$- 282 \pm 0.5$ (a) $- 276$ (b)	^{95}Mo , ^{97}Mo ^{95}Mo	44 (b) 47.1 (a)
WF_6	$- 239 \pm 0.5$ (a) $- 163$ (b)	^{183}W	48 (b) 43.8 (a)
TeF_6	+ 58	^{125}Te ^{123}Te	3688 (b) 3052 (b)
SeF_6	- 49.55 (b)	^{77}Se	1400 (b)
SF_6	- 48.55 (b)		
F^-	+ 124,65 (b)		
FH	+ 201.45 (b)		

TABLEAU 3

Déplacements chimiques du fluor ^{19}F
et couplages métal-fluor dans les hexafluorures

(a) [10]

(b) J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE, High resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Vol.2, p.881.

Les déplacements chimiques ont été convertis par la relation

$$\delta_{\text{CFCI}_3\text{ext}} = \delta_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}_{\text{ext}}} - 78.45 \text{ ppm}$$

obtenue à partir de la table 11.1, p.873.

I.1.6 Préparation des échantillons

Les hexafluorures en provenance de U.C.P. pour UF_6 , MoF_6 , WF_6 et SF_6 , de l'ALLIED CHEMICAL pour SeF_6 et TeF_6 ont été purifiés par sublimation fractionnée. Le contrôle effectué par microsublimation [74] et par infra-rouge permet d'estimer la pureté des composés étudiés supérieure à 99.5 %. L'impureté principale est l'acide fluorhydrique HF.

Les échantillons sont contenus dans des tubes de pyrex soigneusement dégazés, puis passivés au ClF_3 . Ces tubes sont remplis par piégeage des hexafluorures gazeux à 77°K et scellés. Ils sont conservés à la température de l'azote liquide.

Le spectre d'absorption de RMN enregistré pour quelques échantillons (figures 15 et 17) présente une raie que sa position permet d'attribuer au fluor de FH. L'intensité de

ce signal indique une concentration inférieure ou égale à 0,4 %.

I.2 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Sans rappeler ici en détail les principes théoriques et les méthodes de RMN [24,25,26] qui ont été utilisés dans ce travail (et que l'on trouvera, brièvement résumés, en appendice), nous décrirons rapidement la méthode d'étude des mouvements lents par mesure de la relaxation de l'énergie dipolaire. Nous indiquerons aussi comment nous avons effectué des mesures de RMN en impulsions sélectives et donnerons enfin quelques indications sur l'appareillage utilisé.

I.2.1. Effets des mouvements moléculaires en RMN

L'hamiltonien du système de spins peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_P$$

où $\mathcal{H}_Z$ correspond au couplage Zeeman des spins avec le champ H_0 et où $\mathcal{H}_P$ représente des perturbations de $\mathcal{H}_Z$. (Couplage dipolaire magnétique $\mathcal{H}_D$, déplacement chimique anisotrope $\mathcal{H}_\delta$, couplage spin-rotation $\mathcal{H}_{SR}$). $\mathcal{H}_Z$ est indépendant du temps, mais les autres couplages que l'on peut généralement écrire comme le produit de deux opérateurs tensoriels, l'un dépendant des variables de spin, l'autre des variables d'espace, vont voir ce dernier terme modulé par les mouvements moléculaires et vont devenir fonctions aléatoires du temps. Les mouvements aléatoires des molécules peuvent en effet moduler l'orientation des vecteurs intermoléculaires et des liaisons chimiques ou la vitesse angulaire des molécules (contributions intramoléculaires), mais aussi, en même temps que l'orientation, la longueur des vecteurs intermoléculaires (contributions intermoléculaires).

Soit l'un de ces hamiltoniens de perturbations ; quand il devient dépendant du temps, on peut le séparer en deux termes : une valeur moyenne prise au cours du mouvement $\langle \mathcal{H}_P \rangle$ et une partie fluctuante à valeur moyenne nulle $\mathcal{H}_{P1}(t) = \mathcal{H}_P(t) - \langle \mathcal{H}_P \rangle$. La fonction d'autocorrélation de $\mathcal{H}_{P1}$ au cours du mouvement est définie par :

$$G(\tau) = \langle \mathcal{H}_P(t) \mathcal{H}_P^*(t+\tau) \rangle - |\langle \mathcal{H}_P \rangle|^2 \quad (1.2)$$

$$\text{telle que} \quad G(\infty) = 0 \quad (1.3)$$

Le temps de corrélation τ_c est défini par la condition

$$G(t) / G(0) \ll 1 \text{ si } t \gg \tau_c$$

A cette fonction d'autocorrélation on associe la densité spectrale

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.4)$$

Souvent, on peut faire l'approximation des fonctions de corrélation exponentielles :

$$G(\tau) = G(0) \exp(-\tau/\tau_c)$$

d'où :

$$J(\omega) = G(0) \mathcal{J}(\omega) \text{ avec } \mathcal{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

Le second moment de la raie d'absorption peut prendre dans un solide deux valeurs M_{2R} second moment de réseau rigide, ou $\bar{M}_2$ second moment en présence de mouvement, selon la grandeur relative des deux quantités ω_D largeur de raie exprimée en unités de fréquence, et τ_c temps de corrélation du mouvement.

Les temps de relaxation du système de spin vont, eux, dépendre du mouvement par l'intermédiaire des densités spectrales $J(\omega)$ de ce mouvement, soit à la fréquence nulle, soit à la fréquence de Larmor ou à ses multiples, ω_0 et $2\omega_0$.

Suivant leurs vitesses et l'importance des interactions qu'ils modulent, ces mouvements pourront donc être mis en évidence par leurs effets sur la largeur et la forme de la raie d'absorption ou sur les divers temps de relaxation.

Les premières applications de la RMN à l'étude des mouvements moléculaires dans les solides datent d'une vingtaine d'années. On trouvera dans la référence [27] une bibliographie des principales études par RMN des mouvements dans les cristaux moléculaires jusqu'en 1965. Les mesures de temps de relaxation sont bien plus rares que les études des raies d'absorption. Les travaux plus récents montrent une légère tendance à l'accroissement relatif des études par relaxation nucléaire qui restent encore cependant les moins nombreuses.

1.2.2. Relaxation dans les solides

En champ fort ($\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_P$) et en l'absence de champ radiofréquence, dans un solide où il subsiste une interaction dipolaire $\mathcal{H}_D$ entre spins nucléaires, l'état du système de spins peut être caractérisé par deux températures de spin : une température Zeeman θ_Z et une température dipolaire θ_D associées respectivement aux répartitions des populations entre les niveaux Zeeman et entre les niveaux dipolaires.

Dans ces conditions, après toute perturbation, la matrice densité du système tend, en un temps $T_2^* \sim \hbar |\mathcal{H}_D|^{-1}$ vers une forme de quasi équilibre [25, 28] :

$$\sigma = 1 - \alpha \mathcal{H}_Z - \beta \mathcal{H}_D' \quad (1.7)$$

où $\mathcal{H}_D'$ est la partie séculaire de l'hamiltonien $\mathcal{H}_D$:

$$[\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_D'] = 0 \quad (1.8)$$

Sous l'effet des termes non séculaires

$$\mathcal{H}_D'' = \mathcal{H}_D - \mathcal{H}_D' \text{ avec } [\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_D''] \neq 0 \quad (1.9)$$

les températures inverses $\alpha = 1/\theta_Z$ et $\beta = 1/\theta_D$ tendent l'une vers l'autre en un temps T_{mel} ; elles tendent aussi vers la température inverse α_0 du réseau sous l'effet des soulages spin-réseau, avec les constantes de temps T_Z et T_D . En champ fort, le temps T_{mel} est pratiquement toujours bien plus long que les temps de relaxation T_Z et T_D , si bien que les variations de α et β vers α_0 peuvent être considérées comme indépendantes.

Si, dans les liquides, les corrélations entre les mouvements des paires de spins peuvent conduire à une relaxation non exponentielle [29,30], il n'en est plus de même dans les solides si le couplage dipolaire maintient des températures de spin uniformes dans

le réseau^{*} ; ces températures relaxent alors exponentiellement :

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{(\alpha - \alpha_0)}{T_Z} \quad \frac{d\beta}{dt} = - \frac{(\beta - \alpha_0)}{T_D} \quad (1.10)$$

Dans les hexafluorures, tous les niveaux Zeeman ne sont plus équidistants du fait des déplacements chimiques. Cependant, aux fréquences auxquelles ont été mesurés les temps de relaxation, la différence d'écart entre les niveaux Zeeman reste faible devant les couplages dipolaires qui peuvent alors maintenir une température Zeeman et une température dipolaire unique. On peut encore décrire le système par la matrice densité (1.7) à condition de remplacer $\mathcal{H}'_D$ par $\mathcal{H}'_D + \mathcal{H}'_\delta$ [34] ; $\mathcal{H}'_\delta$ est la partie séculaire de l'hamiltonien de déplacement chimique définie par :

$$\mathcal{H}'_\delta = \sum_i \gamma (h_z^i - \bar{h}_z) I_z^i \quad (1.11)$$

où h_z^i est la correction au champ H_0 due à l'effet de déplacement chimique pour le spin i , et où $\bar{h}_z$ est la valeur moyenne de h_z^i prise sur les N spins du système

$$\bar{h}_z = N^{-1} \sum_i h_z^i$$

1.2.3. Mouvements rapides

Quand les mouvements sont suffisamment rapides

$$\tau \ll T_2^* = 2 \pi \omega_D^{-1} \simeq h |\mathcal{H}_D|^{-1} \quad (1.12)$$

les vitesses de relaxation des énergies Zeeman et dipolaire sont données par les relations [34] :

$$T_Z^{-1} = - \left(\hbar^2 \text{Tr} \left\{ I_Z^2 \right\} \right)^{-1} \int_0^\infty \left\langle \text{Tr} \left\{ \left[\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_{P1}^+(t) \right] \left[\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_{P1}^{*+}(t+\tau) \right] \right\} \right\rangle d\tau \quad (1.13)$$

$$T_D^{-1} = - \left(\hbar^2 \text{Tr} \left\{ \langle \mathcal{H}_D' \rangle^2 \right\} \right)^{-1} \int_0^\infty \left\langle \text{Tr} \left\{ \left[\langle \mathcal{H}_D' \rangle, \mathcal{H}_{P1}^+(t) \right] \left[\langle \mathcal{H}_D' \rangle, \mathcal{H}_{P1}^{*+}(t+\tau) \right] \right\} \right\rangle d\tau \quad (1.14)$$

* Dans quelques cas on a pu prévoir théoriquement [31] et observer expérimentalement que la relaxation n'était pas exponentielle dans des composés solides tels que NH_3 ou CH_3CN solides [33,32]. Mais l'hypothèse des températures de spin n'avait pas été faite dans les calculs : elle ne serait sans doute pas valable dans ces composés où les couplages entre les trois protons d'une même molécule sont bien plus forts que les couplages intermoléculaires, comme le prouve la structure de la raie d'absorption de CH_3CN ou les valeurs des seconds moments des protons dans NH_3 ($M_{2\text{intra}} = 37.5 \text{ G}^2$; $M_{2\text{inter}} = 8.5 \text{ G}^2$). Comme autre exemple de relaxation non exponentielle, on peut citer le cas où la relaxation est induite par des impuretés paramagnétiques suffisamment diluées pour que le temps d'établissement de températures de spin uniformes par diffusion de spin ne soit plus très court devant les temps de relaxation spin-réseau.

On peut en général s'attendre à une relaxation non exponentielle si la répartition spatiale des spins dans le système est inhomogène.

où $\text{Tr} \{ A \}$ désigne la trace de l'opérateur A ; $\langle \mathcal{H}'_D \rangle$ est la valeur moyenne de la partie séculaire de l'hamiltonien dipolaire, et représente donc l'énergie dipolaire en présence du mouvement ; $\mathcal{H}_{P1}^+(t)$ est la valeur de $\mathcal{H}_{P1}(t)$ prise dans le référentiel tournant :

$$\mathcal{H}_{P1}^+(t) = \exp(-i\omega_0 I_z t) \mathcal{H}_{P1}(t) \exp(+i\omega_0 I_z t)$$

L'expression (1.13) conduit à la même relation entre T_Z^{-1} et les densités spectrales que dans les "liquides" [24].

Le calcul de l'expression (1.14), beaucoup plus complexe, sera effectué au Chapitre IV.

L'allure de la variation du temps de relaxation (figure 6) est correctement décrite par :

$$T_D^{-1} = C_0^D \mathcal{J}^{(0)}(\omega_0) + C_1^D \mathcal{J}^{(1)}(\omega_0) + C_2^D \mathcal{J}^{(2)}(2\omega_0) \quad (1.16)$$

que l'on peut comparer à l'expression exacte du T_Z :

$$T_Z^{-1} = C_1^Z \mathcal{J}^{(1)}(\omega_0) + C_2^Z \mathcal{J}^{(2)}(2\omega_0) \quad (1.17)$$

Les coefficients C_0^D , C_1^D , C_2^D de l'expression (1.16) sont, comme C_1^Z et C_2^Z de l'ordre de $|\mathcal{H}_{P1}|^2$ carré de l'interaction modulée, c'est-à-dire aussi de la réduction au second moment $\Delta M_2 = M_{2R} - \bar{M}_2$. L'importance relative de ces divers coefficients et les approximations simples que l'on peut faire pour obtenir leurs valeurs seront discutées plus en détail au Chapitre IV. Notons simplement ici que T_D^{-1} contient un terme proportionnel à la densité spectrale du mouvement à fréquence nulle comme T_Z^{-1} dans les "liquides". Ceci est dû aux termes de flip-flop $I_+^i I_-^j$ de l'hamiltonien dipolaire qui sont capables d'induire des transitions entre les niveaux dipolaires. Pour $\omega_0 \tau \ll 1$, on aura $T_D \sim T_Z$ alors que pour $\omega_0 \tau \gg 1$ on aura $T_D \ll T_Z$.

I.2.4. Mouvements lents

Quand le mouvement devient plus lent que la largeur de raie exprimée en unité de fréquence ($\tau \gg T_2^*$) (1.18) on doit employer le modèle des "collisions fortes" d'AILION et SLICHTER [36] pour calculer le T_D . Le temps de relaxation de l'énergie dipolaire est alors proportionnel au temps de corrélation :

$$T_D = p \tau_c \quad (1.19)$$

p est une constante géométrique de l'ordre de l'unité qui dépend du modèle du mouvement [35, 36].

C'est dans la zone $\omega_D \tau \sim 1$ que la relaxation de l'énergie dipolaire est la plus rapide. Il n'est malheureusement pas possible de calculer le T_D dans cette zone de transition entre les deux régimes (collision faible - collisions fortes). C'est par extrapolation entre les expressions (1.16) et (1.19) que l'on peut procéder dans ce domaine.

Le T_Z peut aussi se calculer dans le modèle des "collisions fortes" ($\omega_0 \tau \gg 1$) et l'on obtient finalement la valeur asymptotique dans la limite ($\omega_0 \tau \gg 1$) de l'expression (1.17) qui est donc valable pour les mouvements très lents comme pour les mouvements rapides.

1.2.5. Mesure du temps de relaxation de l'énergie dipolaire

Dans un solide, comportant un système de spins identiques, après une impulsion d'angle θ , le signal en phase avec le champ RF est proportionnel à l'énergie dipolaire du système de spins et le signal en quadrature à l'énergie Zeeman [28]. Ces signaux ont pour amplitude :

$$g^Z(t) = \alpha \omega_0 \sin \theta g(t) \quad (1.20a)$$

$$g^D(t) = \beta \sin 2\theta \frac{dg(t)}{dt} \quad (1.20b)$$

Le signal dipolaire est maximum pour $\theta = \pi/4$

À l'équilibre thermique ($\beta = \alpha = \alpha_0$), l'énergie dipolaire est bien plus faible que l'énergie Zeeman

$$E_D^0/E_Z^0 \simeq (H_L/H_0)^2 \simeq 10^{-6}$$

pour les champs H_0 habituels ($H_0 \simeq 3000 \text{ G}$).

Un état d'ordre dipolaire important peut être atteint par désaimantation adiabatique dans le référentiel tournant [35]; l'avantage de cette méthode est d'être, en principe, réversible et donc de pouvoir transférer tout l'ordre Zeeman en ordre dipolaire.

Une autre méthode consiste à appliquer au système de spins en équilibre thermique avec le réseau une première impulsion ($\pi/2, 0$) suivie d'une seconde impulsion ($\pi/4, \pi/2$) à l'instant τ après la première impulsion. Le système atteint alors en un temps T_2^* un état de quasi-équilibre où l'énergie dipolaire E_D peut être du même ordre de grandeur que l'énergie Zeeman si la pente $(dg^Z(t)/dt)_{t=\tau}$ de la precession libre $g^Z(t)$ qui suit la première impulsion est maximum; on a :

$$\frac{E_D^f}{E_D^0} = \frac{\beta^f}{\beta^0} = \frac{\omega_0}{2\omega_D'} \left(\frac{dg^Z(t)}{dt} \right)_{t=\tau} \quad (1.21)$$

$$\text{où } \omega_D'^2 = \kappa^{-2} \text{Tr} \left\{ \mathcal{K}_D'^2 \right\}$$

L'amplitude du signal dipolaire au temps t_1 après une troisième impulsion de lecture ($\pi/4, \varphi$) appliquée au temps Δt après la deuxième impulsion est proportionnelle à :

$$G^D(t_1) = \frac{\beta^0}{4} \frac{\omega_0}{\omega_D'} \left(\frac{dg^Z(t)}{dt} \right)_{t=\tau} \left(\frac{dg^Z(t)}{dt} \right)_{t=t_1}$$

cette amplitude décroît en fonction de Δt avec la constante de temps T_D .

On mesure le T_D en répétant, à des intervalles longs devant les temps de relaxation du système l'ensemble [séquence de création d'ordre dipolaire : $[(\pi/2, 0) - \tau_1 - (\pi/4, \pi/2)] - \Delta t - [\text{impulsion de lecture : } (\pi/4, \varphi)]$]; et en faisant varier le temps Δt d'une mesure à la suivante (figures 3a et 3b).

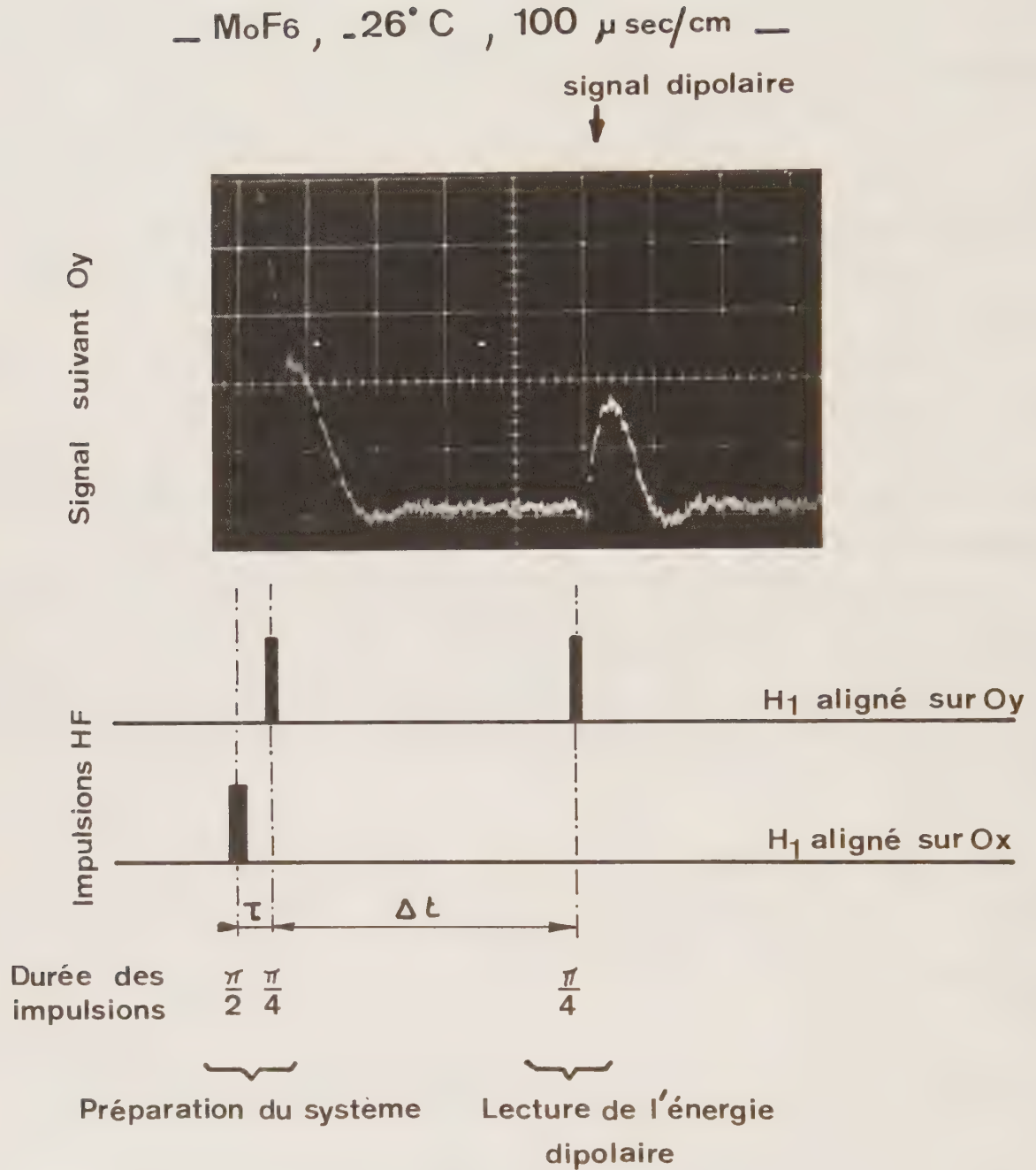
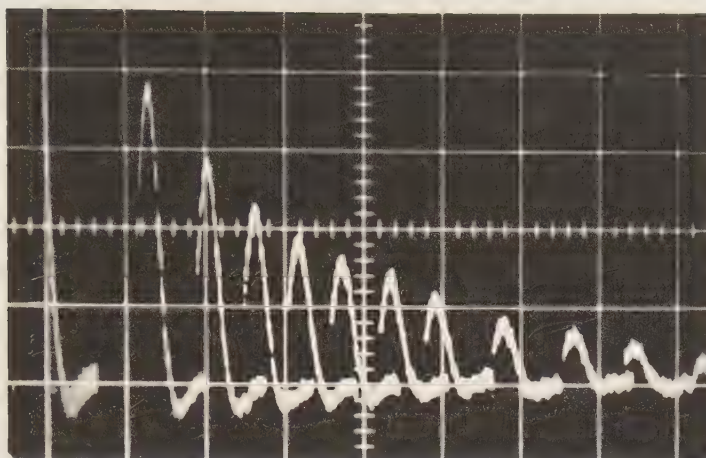


Figure 3a - Préparation du système de spins dans un état d'ordre dipolaire important, puis observation du signal dipolaire proportionnel à l'énergie dipolaire. La durée τ des impulsions (θ , φ) est liée à l'angle θ dont elles font tourner l'aimantation autour du champ radio-fréquence H_1 par : $\tau = \theta / (\gamma H_1)$. La phase φ est prise égale à zéro quand H_1 est aligné sur OX et   $\pi/2$ quand H_1 est aligné sur OY.



- SF₆ , -106°C , 200 μ sec/cm -

Figure 3b - Mesure du T_D - On a enregistré sur la même photographie le signal dipolaire suivant la troisième impulsion, de lecture, en faisant varier le temps Δt écoulé après les impulsions de préparation du système.

L'intensité au faisceau du tube cathodique est modulée ; on ne l'allume que pendant la durée du signal dipolaire en appliquant une impulsion positive sur le Wenhelt.

Il ne peut exister d'énergie dipolaire en présence de mouvements moléculaires que si il subsiste une interaction dipolaire résiduelle. Aussi la possibilité de préparer et d'observer un état d'ordre dipolaire élevé indique que les mouvements ne modulent pas toute l'interaction dipolaire ou qu'ils ont une vitesse trop faible ($\omega_D \tau \gg 1$). Cependant l'impossibilité apparente d'observer un signal dipolaire après la troisième impulsion de lecture ne doit pas amener à conclure que l'on est en présence d'un comportement liquide : en effet si la vitesse du mouvement est telle que ($\omega_D \tau \sim 1$), on a $T_D \sim T_2^*$ c'est-à-dire que la vitesse de relaxation de l'énergie dipolaire est pratiquement égale à la vitesse de décroissance des éléments non diagonaux de la matrice densité : quand ceux-ci sont devenus négligeables l'énergie dipolaire restante est aussi très faible et le signal dipolaire correspondant difficilement observable.

Si le système de spins est hétérogène, et qu'il existe en fait plusieurs sous-systèmes très peu couplés entre eux et possédant chacun un fort couplage dipolaire interne, suffisant pour y maintenir des températures de spin uniformes, on pourra, quand les lar-

geurs de raie sont assez différentes établir un état d'ordre dipolaire appréciable de façon sélective dans l'un seulement de ces sous-systèmes selon la valeur donnée à l'intervalle qui sépare les deux premières impulsions. Considérons par exemple le cas de deux tels sous-systèmes A et B ayant des couplages internes très différents : la précession libre de l'ensemble sera la somme des précessions libres individuelles de durée très différente ; il sera possible d'avoir

$$\left(\frac{d g_A^Z(t)}{dt} \right)_{t=\tau} \gg \left(\frac{d g_B^Z(t)}{dt} \right)_{t=\tau}$$

ou la relation inverse selon la valeur de τ (figure 4) - Un tel comportement se caractérisera par un signal dipolaire dont la largeur et la forme dépendront de la durée τ .

La phase φ de l'impulsion de lecture est quelconque, mais on doit prendre grand soin de bien détecter le signal en phase avec l'impulsion de lecture, surtout si les énergies Zeeman et dipolaire relaxent avec des vitesses comparables.

Une complication survient, si le spectre d'absorption est dissymétrique (ou si l'on détecte à une fréquence ω différente de la fréquence de Larmor des spins) : il apparaît alors, en phase avec l'impulsion de lecture et avec le signal dipolaire, un signal Zeeman dû à l'assymétrie de la raie d'absorption (cf. Appendice A). Ceci n'est pas gênant, si $T_Z \gg T_D$ comme dans les hexafluorures MoF_6 et UF_6 dans un certain domaine de température, mais conduit dans le cas contraire, à effectuer des corrections qui, si elles ne sont pas impossibles, restent fastidieuses.

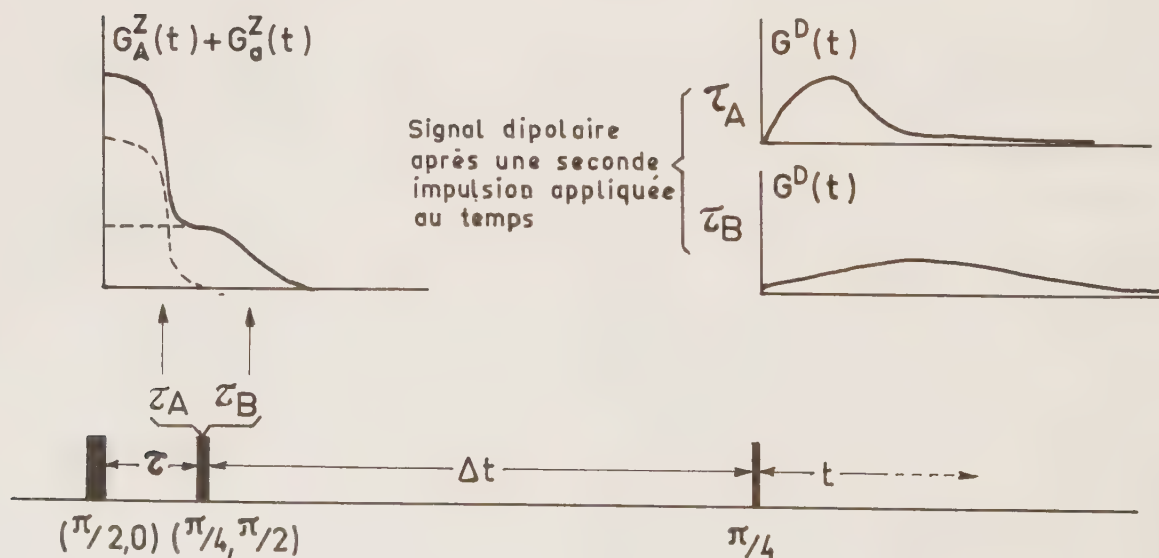


Figure 4 - Effet d'une séquence de préparation d'énergie dipolaire élevée sur un système hétérogène, selon la durée de l'intervalle entre la première et la seconde impulsion.

D'autre part les termes de déplacement chimique qui ne sont pas bilinéaires par rapport aux spins résonants ne se comportent pas comme ceux de l'hamiltonien dipolaire sous l'effet des impulsions ou au cours de l'évolution de la matrice densité. Aussi ce n'est plus exactement pour des impulsions de $\pi/4$ que l'on obtient le signal dipolaire maximum ; mais cette correction reste très faible pour MoF_6 et UF_6 aux fréquences de mesure utilisées.

Dans tous les cas, pour bien mesurer le T_D il faut avant tout s'assurer :

- que l'on est bien à la résonance ;
- que l'on détecte le signal en phase avec le champ RF de l'impulsion de lecture.

La mesure du $T_{1\rho}$, temps de relaxation dans le référentiel tournant permet aussi de déterminer la valeur des densités spectrales $J^{(0)}(\omega_1)$ à des fréquences ω_1 très faibles ($\sim 10^3$ cycles sec^{-1}) et apportent des informations sur des mouvements de vitesse comparable à ceux qui peuvent être étudiés par la mesure du T_D ; si la relaxation de l'énergie dipolaire ne peut être étudiée que dans les "solides", dans lesquels il existe une énergie dipolaire, la mesure du T_D présente l'avantage de n'irradier le système que pendant trois impulsions très brèves d'où une plus grande facilité de mise en oeuvre expérimentale ; en particulier la puissance moyenne demandée au générateur est très faible. On évite aussi l'échauffement éventuel de l'échantillon étudié, qui pourrait survenir en présence d'une irradiation prolongée et intense, s'il présente des pertes diélectriques. L'inconvénient de l'utilisation du T_D pour l'étude des mouvements moléculaires est la complexité du calcul de sa valeur théorique (chapitre IV).

I. 2. 6. Vitesse des mouvements moléculaires et méthodes d'étude par RMN - Cas des mouvements lents.

Plusieurs grandeurs caractéristiques de la réponse du système de spins dépendent donc du type et de la vitesse des mouvements des atomes. La rapidité de ces mouvements dépend fortement de la température, en général par une loi du type

$$\tau = \tau_0 \exp (\Delta H/kT) \quad (1.23)$$

aussi a-t-on l'habitude de porter les résultats des mesures sur un diagramme où figure le logarithme des vitesses de relaxation en fonction du logarithme des vitesses de mouvement ou plutôt en fonction des températures inverses $1/T$. C'est sur des diagrammes de ce type que l'on a représenté le comportement des différents temps de relaxation (Figures 5 et 6).

Dans un "solide", le second moment présente deux paliers, M_{2R} et $\bar{M}_2$. On observe l'un ou l'autre selon que l'on a $\omega_D \tau \gg 1$ ou $\omega_D \tau \ll 1$. L'étude du second moment est en quelque sorte une méthode de tout ou rien en ce qui concerne la vitesse du mouvement. Elle ne peut indiquer l'existence d'un mouvement que si sa vitesse est supérieure à ω_D ; mais la valeur de cette vitesse ne peut être déduite de l'étude du second moment que si elle est de l'ordre de ω_D . Quand le mouvement est rapide, la valeur de la réduction du second moment $\Delta M_2 = M_{2R} - \bar{M}_2$ donne le carré de l'interaction modulée et permet de déterminer le type du mouvement. Mais de toute façon, le second moment ne peut fournir aucune information sur les mouvements dont la vitesse est trop faible ($\omega_D \tau \gg 1$).

La variation des vitesses de relaxation permet beaucoup mieux que le second moment de suivre l'évolution des vitesses de mouvements en fonction de la température : enthalpies d'activation, variation discontinue des vitesses de mouvement aux transitions de phase, renseignements que les seconds moments sont souvent incapables de fournir.

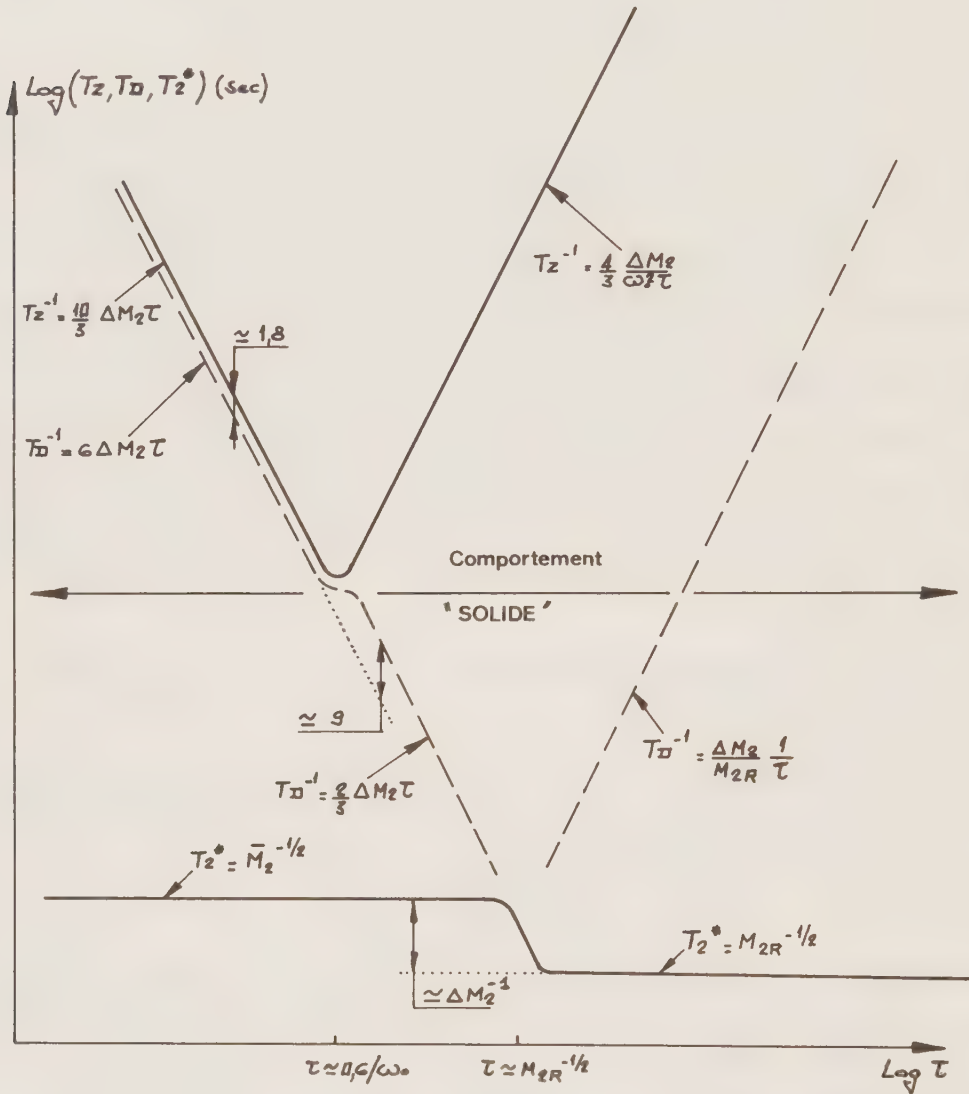


Figure 5 - Temps de relaxation et second moment en fonction du temps de corrélation d'un mouvement qui ne module pas toute l'interaction dipolaire (solide).

La vitesse de relaxation T_Z^{-1} est maximum pour $\tau \sim 0.6/\omega_0$, soit typiquement pour $\tau \sim 10^{-8}$ sec dans les conditions expérimentales habituelles. C'est quand on connaît la position de ce maximum que l'on déduit facilement de T_Z^{-1} des informations sur la vitesse du mouvement et son type. La position de ce maximum peut aussi être déterminée par extrapolation si l'on connaît les valeurs du T_Z et du T_D dans une région pas trop éloignée et où $T_Z \gg T_D$.

Quand la vitesse du mouvement est beaucoup plus grande ou beaucoup plus faible, sa contribution au T_Z est alors en général masquée par celle d'autres mécanismes plus efficaces (autres mouvements, impuretés paramagnétiques).

Quand le mouvement est très rapide, les mesures de RMN sont utilement complétées par les études en spectroscopie IR ou Raman [117].

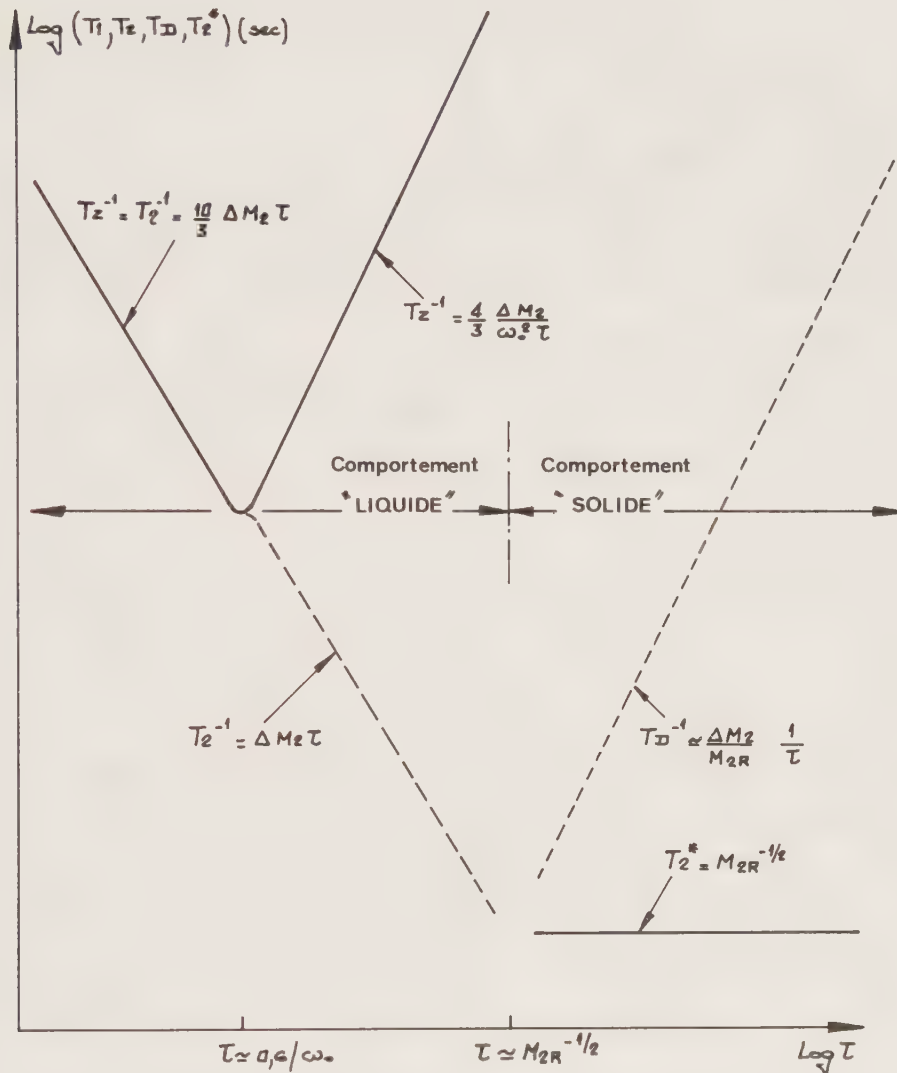


Figure 6 - Temps de relaxation et seconds moments en fonction du temps de corrélation d'un mouvement qui module toute l'interaction dipolaire (liquide - solide).

Si les mouvements sont lents, leur contribution au T_Z^{-1} devient très faible : pour $\tau \approx 5 \text{ sec}$ on aura $T_Z = 10^6$ à $10^7 \text{ sec} \sim 1 \text{ mois}$. De telles valeurs interdisent pratiquement toute étude. Par contre, pour $\tau = 5 \text{ sec}$, le temps de relaxation de l'énergie dipolaire vaut $T_D \approx 5 \text{ sec}$, ce qui est parfaitement mesurable. La limite supérieure aux valeurs de τ mesurables par cette méthode est le temps de relaxation de l'énergie Zeeman dû à d'autres méca-

nismes $\tau \sim T_D < T_Z$ qui peut être très long (par exemple, dans les hexafluorures à basse température $T_Z \approx 100$ sec).

C'est la mesure du temps de relaxation de l'énergie dipolaire T_D que nous avons utilisée pour étudier les mouvements lents, de réorientation ou de translation, dans les hexafluorures solides.

La relaxation de l'énergie dipolaire est presque la seule méthode existante qui permette d'étudier des mouvements aussi lents ($\tau > 10^{-4}$ sec), qui dans certains cas peuvent aussi être mis en évidence par relaxation diélectrique [52]. Mais pour des molécules non polaires ou des mouvements de translation, il semble que la relaxation de l'énergie dipolaire demeure la seule méthode utilisable.

I.2.7. R.M.N. en impulsions sélectives

Pour effectuer certaines expériences de relaxation croisée dans des systèmes de spins ayant des fréquences de Larmor différentes ω'_O et ω''_O ; on désire pouvoir appliquer au système des impulsions radio fréquence sélectives : on veut par exemple faire tourner de φ autour de OX l'aimantation M' sans agir sur M'' .

Soit une impulsion τ ($\pi/2, 0$) à la fréquence ω'_O qui aligne l'aimantation M' sur OY (figure 7a). Sous l'effet de cette impulsion, l'aimantation M'' tourne d'un angle (figure 7b):

$$\theta = \gamma H_{\text{eff}} \tau \quad (1.24)$$

autour de

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1 + \frac{(\omega''_O - \omega'_O)}{\gamma} \quad (1.25)$$

Si

$$|\gamma H_1| \ll (\omega''_O - \omega'_O) \quad (1.26)$$

H_{eff} sera confondu avec l'axe OZ et M'' ne quittera pas l'axe OZ. En réalité, dans les expériences sur les mélanges $\text{MoF}_6 - \text{UF}_6$ (en phase liquide ou cubique plastique), les fréquences de Larmor ω_M et ω_U des fluors de MoF_6 et de UF_6 ne diffèrent que de 479 ppm soit 4,79 KHz à la fréquence de mesure de 10 MHz. Comme d'autre part, la durée τ de l'impulsion doit rester courte devant les temps de relaxation du système (par exemple $T_2 \sim 10$ msec en phase cubique) la condition (1.26) ne peut être réalisée parfaitement et l'aimantation M'' ne sera plus alignée sur OZ à la fin de l'impulsion. Si $M'' \gg M'$ la composante de M' dans le plan XOY gênera l'observation de M'' .

On peut pallier à cet inconvénient [134] en ajustant le niveau du champ H_1 de façon à ce que

$$\theta'' = \gamma H_{\text{eff}} \tau = 2 n \pi \quad (1.27)$$

c'est-à-dire

$$H_1^2 = (\omega'_O - \omega''_O)^2 / \left\{ \gamma^2 (16 n^2 - 1) \right\}$$

M'' effectue alors un nombre entier de tours autour de H_{eff} restant ainsi à la fin de l'impulsion alignée sur OZ. Ainsi avec

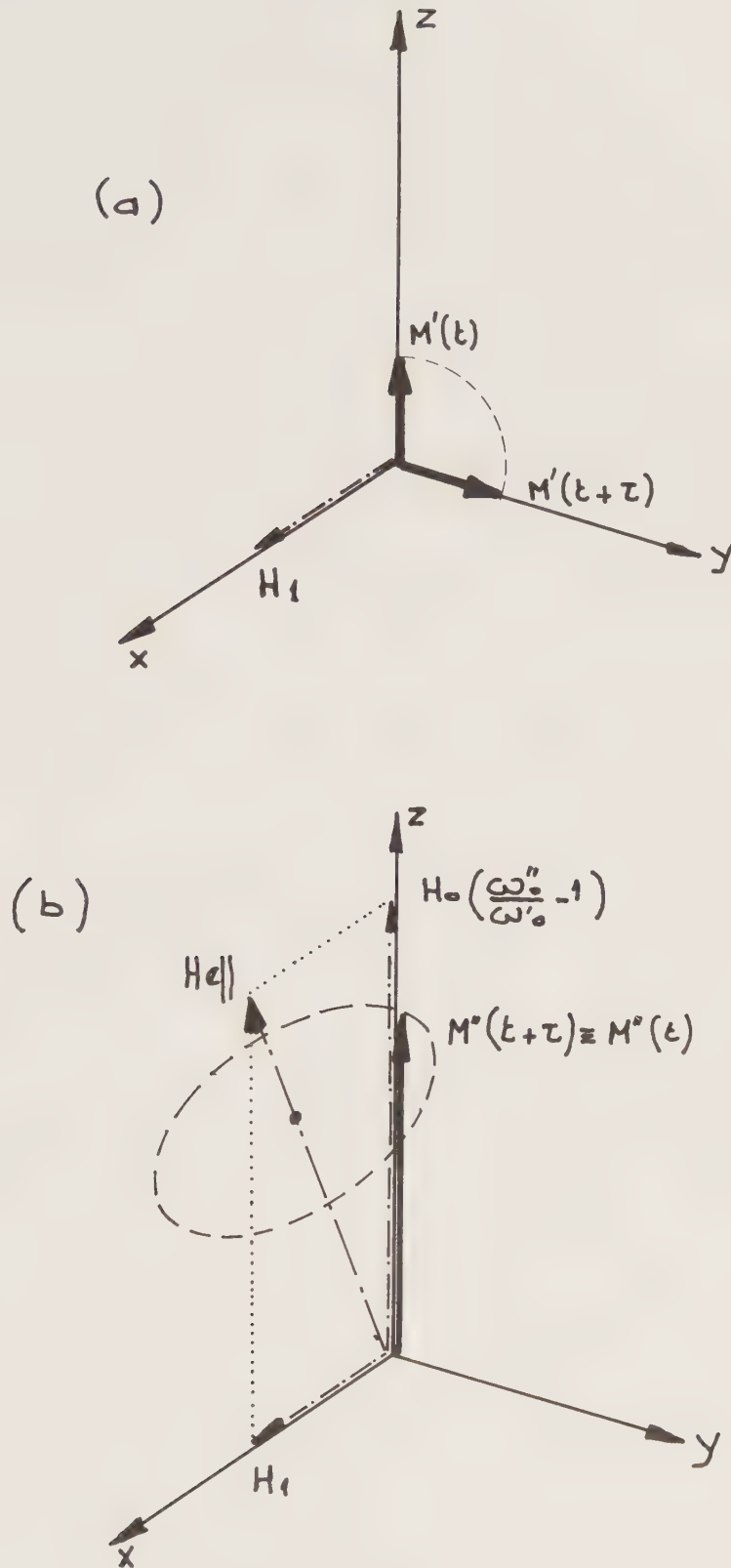


Figure 7 - Effets d'une impulsion sélective, à la fréquence $\omega'_0 = \gamma' H_0$. Elle fait tourner l'aimantation M' de $\theta' = \gamma' H_1 \tau$ autour de H_1 (a) et M'' de $\theta'' = \gamma'' H_{\text{eff}} \tau$ autour de H_{eff} (b) - La figure représente le cas où $\theta' = \pi/2$ et $\theta'' = 2n\pi$.

$$\omega''_0 - \omega'_0 = 2 \pi \times 4.79 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$$

pour $n = 1$ on a $\tau = 0.204 \text{ msec}$ et $H_1 = 0.306 \text{ G}$
 et pour $n = 3$ on a $\tau = 0.625 \text{ msec}$ et $H_1 = 0.099 \text{ G}$

Etant données les inhomogénéités du champ H_1 sur le volume de l'échantillon, cet ajustement est d'autant meilleur que n est plus petit. On peut alors détecter facilement à la fréquence ω'_0 le signal dû à la composante transversale de M' en éliminant après détection le signal résiduel, dû à M'' par suite des imperfections d'ajustement, par un filtre accordé sur $(\omega'_0 - \omega''_0)$.

I.2.8. Méthodes expérimentales

Les temps de relaxation ont été mesurés à 9.3, 10 et 30 MHz par les méthodes classiques de la R.M.N. en impulsions [77, 78] pour le T_Z et le T_2 , par la méthode indiquée plus haut pour le T_D .

Aux autres fréquences les mesures de T_Z ont été faites, en phase liquide ou solide cubique, soit par passage adiabatique rapide (quand le niveau du champ radiofréquence était suffisant), soit en observant le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale après un passage saturant. Dans ces expériences en irradiation continue, on a utilisé des balayages trapézoïdaux d'amplitude ΔH suffisante pour que la relaxation ait lieu loin de la résonance

$$\Delta H^2 \gg H_1^2 (T_1/T_2) \quad (1.28)$$

de façon à bien mesurer le T_1 .

Les spectres d'absorption ont été enregistrés soit de façon classique - balayage lent, modulation rapide et détection de phase ("look-in") - soit par passages rapides légèrement saturants [58] répétés.

I.2.9. Appareillage utilisé en irradiation continue

Les études de RMN en irradiation continue ont été faites sur un spectromètre VARIAN DP-60 à 56.4 MHz et VF-16 à fréquence ajustable entre 2 et 16 MHz.

Les champs de balayage sont obtenus en envoyant un courant variable dans les bobines de la sonde. Le champ créé au niveau de l'échantillon est de 50 G/A. La tension de balayage, fournie par un générateur Général Radio 1395-A est appliquée à un amplificateur de courant chargé par les bobines de modulation. Cet amplificateur est symétrique de façon à maintenir nul le courant moyen dans la sonde, ce qui limite son échauffement et permet d'observer le signal à champ de modulation faible, d'où une meilleure homogénéité.

Pour les mesures de forme de raie par passage légèrement saturant dans les solides, on a encore amélioré l'homogénéité du champ de balayage en utilisant à 56.4 MHz des échantillons de faible diamètre ($\emptyset$ 5 mm) et la sonde pour "haute résolution" avec son "insert" à température variable V-4331-THR afin d'augmenter le facteur de remplissage de la bobine de réception ainsi que l'amplitude maximum du champ RF. Le signal a été accumulé dans un analyseur multicanaux VARIAN C-1024.

I.2.10 - Spectromètres de R.M.N. en impulsion

Les spectromètres de R.M.N. en impulsion ont été réalisés et mis au point au laboratoire. Ils fournissent des impulsions de champ tournant H_1 de 50 G d'amplitude à 9.3, 10 ou 30 MHz. Les impulsions de commande sont fournies par un générateur d'impulsion GENERAL RADIO 1395 - A, soit par un générateur SALIES type 3000 qui s'est révélé peu commode d'emploi. On utilise la même bobine à l'émission et à la réception. Le temps mort est, typiquement, de 10 μ sec à 10 MHz. Les spectromètres sont cohérents, munis d'un détecteur de phase à deux canaux (dont les phases sont en quadrature). Les signaux détectés sont enregistrés sur un oscilloscope à mémoire TEKTRONIX 549.

Pour les expériences de R.M.N. en impulsions sélectives, les deux fréquences ω'_0 et ω''_0 étaient fournies par deux synthétiseurs de fréquence SCHLUMBERGER FSX 3000. Deux portes commandées par les impulsions d'un générateur Général Radio 1395-A suivies de deux amplificateurs et d'un étage mélangeur permettaient d'obtenir des impulsions aux fréquences ω'_0 et ω''_0 (figure 8). La détection est faite à l'une ou l'autre fréquence.

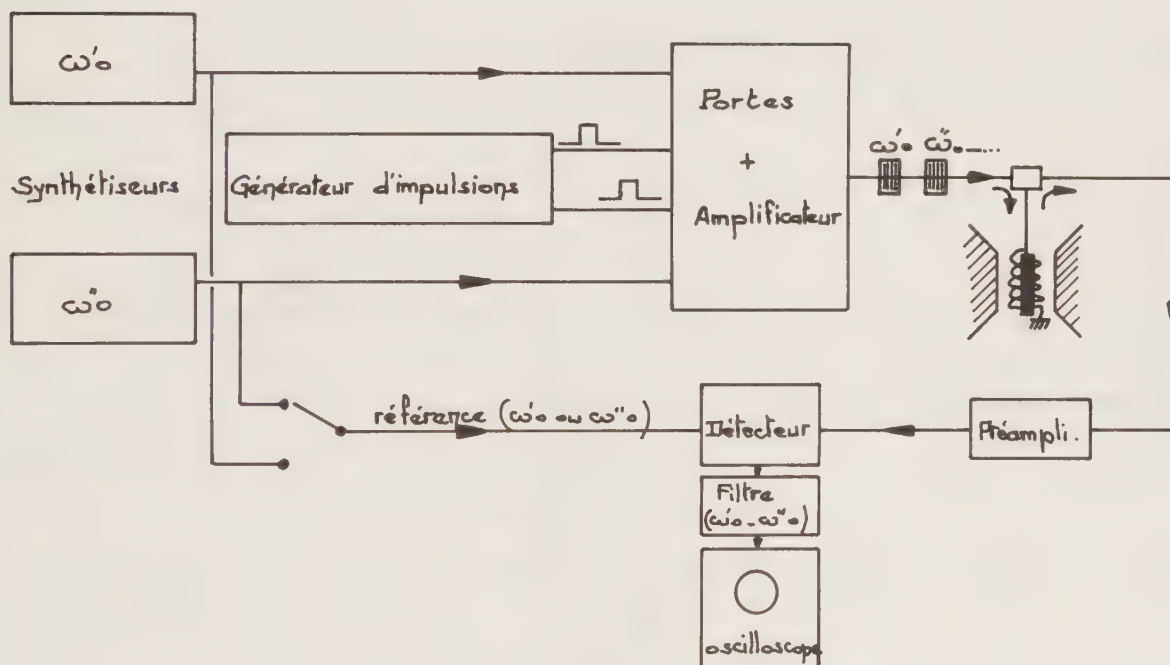


Figure 8 - Impulsions sélectives ; montage expérimental.

I.2.11 - Température

Les expériences à température variable ont été faites avec un cryostat à circulation d'azote gazeux. Le gaz passe dans un serpentin de cuivre plongé dans l'azote liquide, puis sur une résistance chauffante ; le courant dans cette résistance est régulé de façon à maintenir constante la température d'une résistance de platine placée dans le flux d'azote en amont de l'échantillon.

Pour les expériences de R.M.N. en impulsions, on a fait réaliser un cryostat en acier inoxydable (Figure 9) dans lequel l'azote gazeux pénètre dès sa sortie du bain d'azote liquide ; on a ainsi pu descendre la température de l'échantillon jusqu'à celle de l'azote liquide avec une stabilité supérieure à 0.5°C et moins de 0.3°C de gradient de température sur l'échantillon.

La température de l'échantillon était mesurée avec un thermocouple chromel-alumel placé au contact de l'échantillon et isolé du flux gazeux par une feuille de polystyrène.

Pour les expériences réalisées avec " l'insert " haute résolution VARIAN, on a utilisé l'accessoire pour température variable VARIAN.

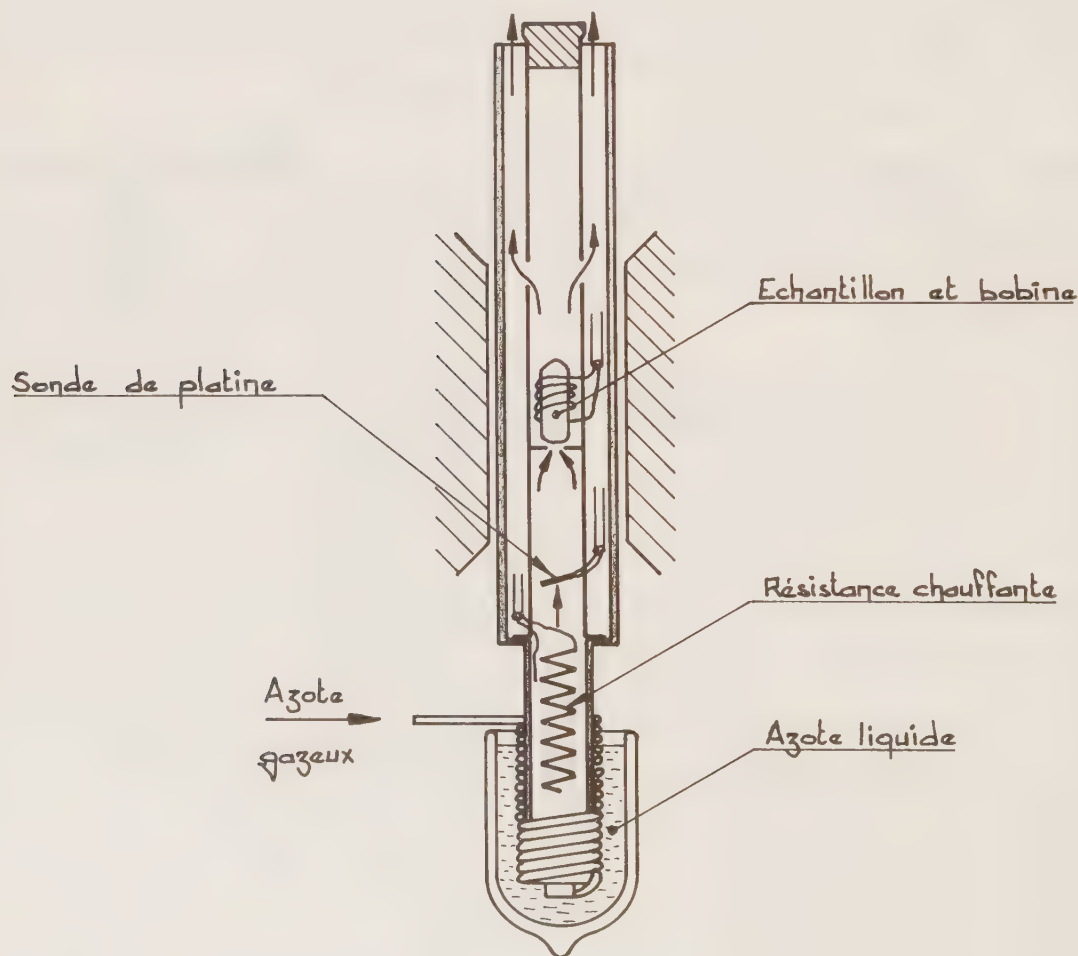


Figure 9 - Cryostat pour basses températures ($300^{\circ}\text{K} > T > 77^{\circ}\text{K}$).

CHAPITRE II
MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES HEXAFLUORURES SOLIDES
EN PHASE ORDONNEE
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Si les phases plastiques sont caractérisées par une liberté de réorientation des molécules presque aussi grande qu'en phase liquide, des mouvements de réorientation plus fortement empêchés peuvent encore exister, même en phase ordonnée.

L'étude par R.M.N. des hexafluorures en phase ordonnée a déjà été entreprise depuis quelques années. Si l'on possède un ensemble de résultats assez exhaustif en ce qui concerne les spectres d'absorption [12, 14, 17, 18, 37, 39], les études de relaxation nucléaire [37, 40, 43], restent fragmentaires et souvent peu précises.

Nous avons étudié les mouvements moléculaires par leurs effets sur la relaxation nucléaire dans différents hexafluorures MoF_6 , WF_6 , UF_6 , SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , et aussi dans des solutions solides $\text{MoF}_6 - \text{UF}_6$.

II.1. - LES HEXAFLUORURES DES METAUX MoF_6 , UF_6

II.1.1. Les formes de raie

Dans les hexafluorures solides, les premières informations sur les mouvements moléculaires ont été obtenues par l'étude des formes de raie du ^{19}F dans des échantillons polycristallins. Nous rappellerons avec quelques détails ces résultats qui seront utilisés plus loin pour l'étude des solutions solides $\text{MoF}_6 - \text{UF}_6$.

A - La raie d'absorption à basse température.

Dans UF_6 la forme complexe obtenue à basse température (cf. figure 17a) s'interprète comme la superposition de deux raies [14] : les molécules ne sont plus des octaèdres réguliers comme dans le liquide ou la vapeur, mais possèdent un axe long et deux axes courts [11] ; les fluors situés sur ces deux types d'axes ont des déplacements chimiques différents.

Une analyse plus précise de la forme de raie complexe de UF_6 [12, 13] a montré que les raies composantes sont en fait asymétriques, du fait de l'importance des anisotropies axiales du tenseur de déplacement chimique : le champ électronique responsable de déplacements chimiques est $\sigma_{//}$ ou $\sigma_{\perp}$ selon que le champ magnétique est parallèle ou perpendiculaire à la liaison chimique métal - fluor. Les paramètres $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$ ont des valeurs différentes pour les sites axiaux $\sigma_{//a}$ et $\sigma_{\perp a}$ ou équatoriaux $\sigma_{//e}$ et $\sigma_{\perp e}$ mais leurs différences $a = (\sigma_{//} - \sigma_{\perp})$ sont presque égales.

Depuis, une étude rapide de quelques autres hexafluorures métalliques a été faite par BLINČ et al. [37] et une étude très détaillée de WF_6 par BARR [38]. Si l'analyse du signal complexe en deux raies correspondant aux fluors axiaux et aux fluors équatoriaux et finalement admise par tous, les valeurs des composantes des tenseurs de déplacement chimique varient fortement d'un auteur à l'autre. BLINČ [37] se contente pour MoF_6 et WF_6 d'indiquer sur ses figures une décomposition en deux composantes, décomposition qui aboutit à des valeurs $\bar{\sigma}_a - \bar{\sigma}_e = 500 \pm 100$ ppm pour MoF_6 et 650 ± 100 ppm pour WF_6 , tandis que BARR donne, après une étude en fonction de la fréquence de 2 à 94 MHz et une discussion détaillée, $\bar{\sigma}_a - \bar{\sigma}_e = 105$ ppm avec $a_a = a_e \approx 300$ ppm pour WF_6 , sans être toutefois parvenu à un accord excellent avec les résultats expérimentaux.

Pour tenter d'expliquer cette incapacité où l'on a été jusqu'ici de parvenir à un accord exact entre les formes de raie théoriques et expérimentales nous voudrions citer deux effets, l'un dont il n'a pas toujours été tenu compte de façon rigoureuse, l'autre que l'on a jusqu'ici négligé.

- Deux fluors qui pour l'élargissement dipolaire sont "équivalents" pourront ne plus l'être en champ fort s'il existe entre eux un déplacement chimique important : la contribution de l'interaction dipolaire entre ces deux spins, au second moment de la raie d'absorption de l'un d'eux sera diminuée (multipliée par $4/9$ [114]). Cet effet a bien été pris en compte dans certains calculs [12, 13] où l'on considère comme inéquivalents les fluors axiaux et équatoriaux. Mais la situation est en fait plus complexe car le déplacement chimique entre deux fluors va dépendre dans le modèle donné plus haut, des sites sur lesquels sont les fluors, mais aussi de l'orientation relative des liaisons métal-fluor dans lesquelles sont engagés les deux fluors, ainsi que de l'orientation du cristallite par rapport au champ magnétique extérieur. Quand les fluors ne peuvent être dits ni "équivalents" ni "inéquivalents", il faudrait sans doute faire une moyenne pondérée entre ces deux situations extrêmes en utilisant une "fonction de mélange" qui soit nulle quand les fluors sont inéquivalents et égales à l'unité pour des fluors équivalents, (telle que les fonctions gaussiennes qui interviennent dans l'expression de la vitesse de relaxation croisée entre deux systèmes [44]); on pourrait écrire la contribution au second moment de la paire $i j$:

$$\delta M_2^{(ij)} = \delta M_{2\text{eq}}^{(ij)} \left[\frac{4}{9} + \frac{5}{9} \exp \left(- \alpha \frac{(\Delta\sigma^{(ij)}_{H_0})^2}{M_{2\text{eq}}} \right) \right] \quad (2.1)$$

où $\Delta\sigma^{(ij)}_{H_0}$ est l'écart entre les centres des raies des deux fluors i et j , où $M_{2\text{eq}}$ est la contribution de l'interaction dipolaire totale au second moment, tous les spins étant considérés équivalents, et où α est un paramètre, de l'ordre de l'unité.

- D'autre part, il se peut aussi qu'un couplage indirect entre les fluors, sans aucun effet et insensible quand les fluors sont équivalents, vienne aussi contribuer à la forme de raie quand les fluors deviennent inéquivalents (le tenseur de couplage indirect, bien que l'on n'en observe dans les liquides que la partie scalaire, peut fort bien être même anisotrope et asymétrique). Il est cependant difficile de dire quelle pourrait être l'importance d'un tel effet ; dans les composés SF_5X où la molécule SF_6 est distordue par substitution d'un

fluor on a $J_{(F_{ax} - F_{eq})} \approx 150 \text{ cycles sec}^{-1}$ [45], tandis que dans WF_5Cl on a $J_{(F_{ax} - F_{eq})} = 73 \text{ cycles sec}^{-1}$ [46], mais les couplages indirects peuvent, comme les déplacements chimiques être très différents suivant les hexafluorures.

B - La raie d'absorption à haute température - mouvement de réorientation.

Quand la température s'élève, le spectre se simplifie (figure 17b) et l'on n'observe plus qu'une seule raie de résonance, symétrique et centrée au centre de gravité des deux composantes de la raie basse température, due au passage rapide des atomes de fluor entre les sites axiaux et les sites équatoriaux, à une vitesse supérieure aux déplacements chimiques entre ces sites, exprimée en unités de fréquence.

Une étude en fonction de la fréquence de Larmor montre que la largeur de la raie haute température est indépendante du champ H_0 , ce qui confirme d'ailleurs le fait que les anisotropies sont égales pour les sites axiaux et équatoriaux [13], tandis que la température à laquelle on passe de la raie complexe et large à la raie étroite et symétrique dépend de ce champ H_0 : plus le signal est large, plus rapide doit être le mouvement pour pouvoir le rétrécir. (Ceci exclut l'hypothèse d'un changement de phase, qui interviendrait à une température bien déterminée, avancée par AFANAS'EV et al. [39] pour expliquer le changement de forme du signal d'absorption ; n'ayant travaillé qu'à une seule fréquence, ils ont sans doute été abusés par la rapidité avec laquelle varie la largeur de raie du signal). On a montré [12, 14] que cette évolution de la forme de raie était due à un mouvement thermiquement activé qui fait passer chaque fluor pendant en moyenne $2/3$ du temps dans les sites équatoriaux et $1/3$ du temps dans les sites axiaux. Les molécules UF_6 subissent ainsi un mouvement de réorientation autour de l'un de leurs axes C_3 , au moins. Le même raisonnement a été appliqué ensuite aux autres hexafluorures métalliques [37].

Au moment du rétrécissement de la raie d'absorption, on a

$$\omega_D \tau \approx \gamma \cdot \delta H \cdot \tau \sim 1$$

où δH est la largeur de la raie avant le rétrécissement. Cette relation fournit un ordre de grandeur du temps de corrélation du mouvement de réorientation : on a $\tau \approx 10^{-5}$ sec vers $5^\circ C$ pour UF_6 , et vers $-80^\circ C$ pour MoF_6 et WF_6 . Les énergies d'activation peuvent être estimées à partir de la vitesse de variation de la largeur de raie en fonction de la température, typiquement 0.5 eV pour UF_6 [12].

Ces études de forme de raie ont donc permis de mettre en évidence un mouvement de réorientation des molécules MF_6 , et de déterminer à peu près la vitesse du mouvement, ainsi que sa variation avec la température dans un petit domaine de température.

Pour obtenir des informations plus complètes, sur les mouvements moléculaires, il a fallu se tourner vers les études de relaxation.

II.1.2. Etude de la relaxation nucléaire dans MoF_6 et UF_6 orthorhombiques.

a) Relaxation de l'énergie Zeemann -

Les premières mesures de la vitesse T_Z^{-1} de relaxation de l'énergie Zeeman

dans UF_6 [40] ont montré que, dans un domaine s'étendant sur environ 70°C en dessous de la température de fusion, la relaxation était due à la modulation de l'interaction dipolaire et de l'anisotropie du déplacement chimique par le mouvement de réorientation des molécules qui provoquait la modification du spectre d'absorption en fonction de la température. Dans le domaine $\omega_0 \tau \gg 1$ le temps de relaxation n'est pas proportionnel au carré de la fréquence de Larmor ω_0^2 ; l'écart par rapport à cette loi fournit, si l'on connaît la grandeur de l'interaction dipolaire modulée par le mouvement, une détermination de l'anisotropie du déplacement chimique. Il est commode de porter sur un diagramme T_Z^{-1} en fonction de ω_0^{-2} ; les isothermes convergent alors sur l'axe des abscisses. Ce critère appliqué d'abord à UF_6 [40], a été ensuite utilisé pour les autres hexafluorures des métaux [37].

Nous avons mesuré le temps de relaxation de l'énergie Zeeman du ^{19}F dans MoF_6 [48] et UF_6 . Les mesures ont été faites à 9.3 MHz pour UF_6 , à 9.3 et 30 MHz pour MoF_6 , par résonance magnétique nucléaire en impulsions en utilisant la séquence $[(\pi/2, 0) - \tau_1 - (\pi/2, 0)]$. Le champ tournant de 50 G environ est très supérieur à la largeur de raie.

Les résultats expérimentaux ont été portés sur les figures 10 et 11. Si pour UF_6 , nos résultats sont en accord avec ceux de BLINC^Y et al. [40], il n'en est pas de même pour MoF_6 ; les valeurs de BLINC^Y [37] conduisent à une énergie d'activation environ 20 % plus faible que nos valeurs ne le font ; la dispersion de ses points aux alentours de la transition solide-solide, très nette dans ses mesures sur WF_6 tend à prouver que ses mesures de température n'étaient pas précises.

A - MoF_6

Dans MoF_6 le temps de relaxation varie fortement avec la température jusque vers -85°C . Dans ce domaine de température, à part la légère correction due à la contribution de l'anisotropie du déplacement chimique, T_Z est proportionnel au carré de la fréquence de Larmor $\omega_0/2\pi$, comme il est normal quand la relaxation est due à la modulation d'une interaction indépendante de la fréquence par un mouvement dont la fonction de corrélation est exponentielle (ou somme d'exponentielles), et quand le temps de corrélation du mouvement est tel que $\omega_0 \tau \gg 1$ [47]. De l'écart à la loi en ω_0^2 on tire une valeur de l'anisotropie du déplacement chimique $a = 330 \pm 70$ ppm. Cette valeur est en accord avec la première donnée de BLINC $a = 330 \pm 200$ ppm [37], mais pas avec la donnée postérieure $a = 880$ ppm [41].

La position du minimum ($\omega_0 \tau \sim 0.6$) du T_Z que l'on observe dans MoF_6 à 9.3 MHz à -17°C , juste en-dessous de la température de transition solide-solide, permet de déterminer sans ambiguïté la grandeur de l'interaction modulée et la vitesse du mouvement. L'enthalpie d'activation du mouvement est fournie, elle, par le comportement asymptotique du T_Z , pour $\omega_0 \tau \gg 1$.

On a donc calculé [48] les valeurs du T_Z pour différentes valeurs de τ et, en particulier la valeur du minimum. Pour cela, on a utilisé les positions des atomes de fluor déduites de celles du cristal d' UF_6 [11] en tenant compte de la variation entre MoF_6 et UF_6 des dimensions de la maille et de la distance moyenne métal-fluor.

Différents modèles de mouvements sont possibles. Pour rendre compte de l'évolution des formes de raie avec la température, on a vu qu'il suffit d'une réorientation

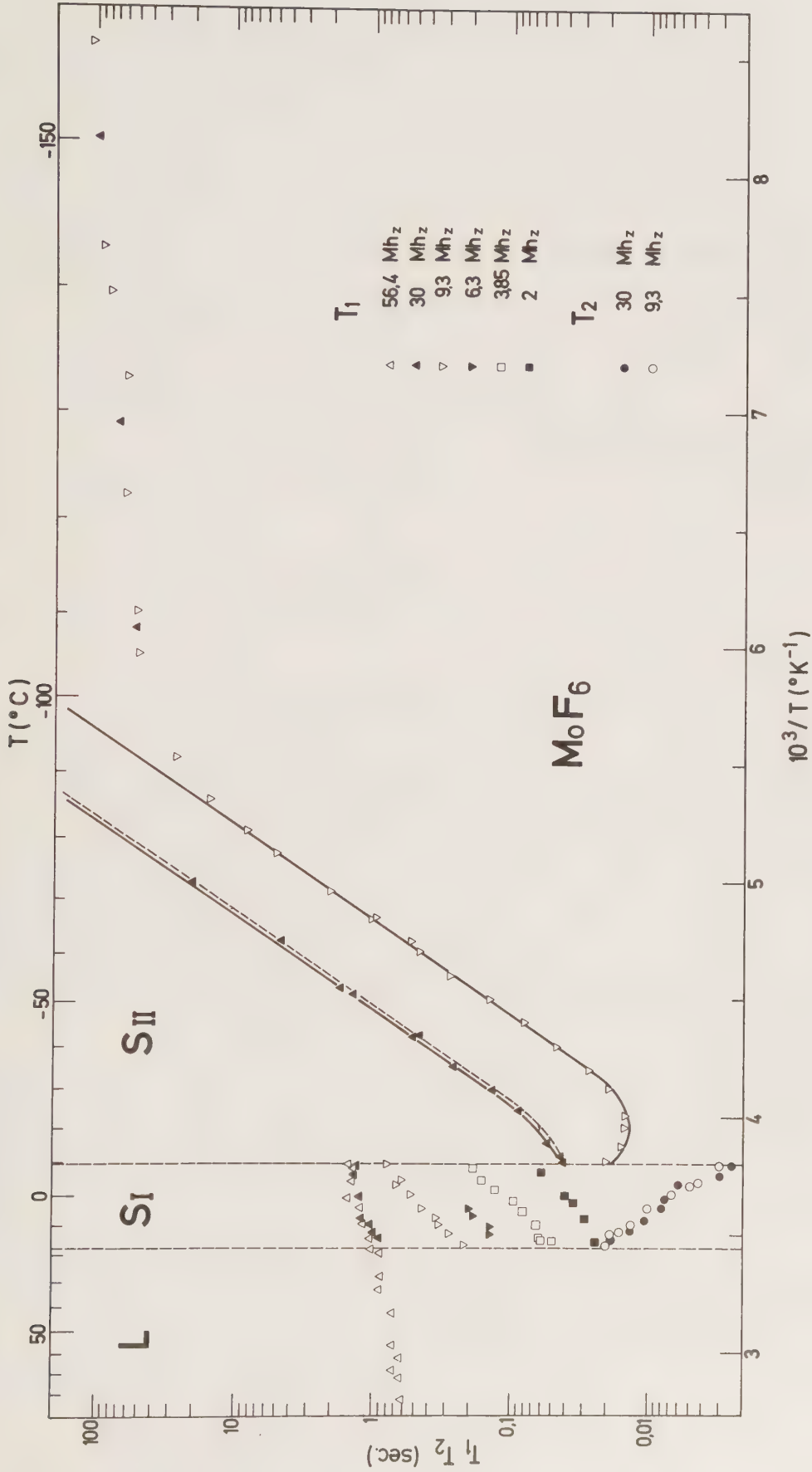


Figure 10 - Temps de relaxation T_Z (et T_2) dans MoF_6 liquide (L), solide cubique (S_I) et solide orthorhombique (S_{II}) ; — Temps de relaxation T_Z calculés ; ---- id. mais avec la contribution de l'anisotropie du déplacement chimique.

autour de l'un des axes C_3 de la molécule ; mais on obtiendra a fortiori le même résultat pour des réorientations "isotropes à 6 positions pour les atomes de fluor" : les rotations autour de chacun des 4 axes C_3 de la molécule sont supposés équiprobables, et ont lieu à la fréquence moyenne τ_3 ; il en est de même pour les 3 axes C_4 et les 6 axes C_2 avec des temps caractéristiques τ_4 et τ_2 respectivement. On a supposé que les mouvements des molécules étaient incorrélés. Ces effets plus fins (existence de corrélation ou de concertation entre les mouvements des molécules) seront discutés au Chapitre IV où l'on trouvera aussi les détails des calculs du T_Z et en particulier des fonctions d'autocorrélation. Les valeurs théoriques des second moments réduits sont aussi très précieuses pour déterminer le type du mouvement. On les trouvera avec les résultats des calculs de T_Z dans les tableaux 4 et 5.

	T_{Zmin} (9.3 MHz) (msec)	$\tau_m \times 10^{-8}$ (sec)
Calcul : Modèle de mouvement		
$\tau_2 = \tau_3 = \tau_4$	13,74	1.25
$\tau_2 = \infty ; \tau_3 = \tau_4$	13,64	1.32
$\tau_2 = \tau_4 = \infty$	13,90	1.36
$\tau_2 = \tau_3 = \infty$	13.68	1.24
Expérience	14.5 ± 1	

Tableau 4 :

Valeur du minimum du T_Z à 9.3 MHz correspondant au temps caractéristique $\tau_m = (\tau_2^{-1} + \tau_3^{-1} + \tau_4^{-1})^{-1}$, calculé pour MoF_6 orthorhombique pour différents cas de réorientation "isotrope".

	MoF_6		UF_6	
	T_{Zmin} (9.3 MHz) (msec)	$\bar{M}_2$ (G ²)	T_{Zmin} (9.3 MHz) (msec)	$\bar{M}_2$ (G ²)
Calcul : Modèle du mouvement				
"rotation libre"		1.24		1.04
"rotation isotrope à six positions"	13.77	1.07	20.4	0.87
"rotation autour d'un axe C_3 "	17.25	2.63	23.6	1.85
Expérience	14.5 ± 1	1.14 ± 0.1 (a)		1.82 ± 0.1 (b)
(a) à 56.4 MHz et - 15°C				
(b) à 16 MHz et 31°C				

Tableau 5

Valeurs du second moment et du minimum du T_Z calculés dans MoF_6 et UF_6 orthorhombiques pour différents modèles de mouvements.

Il est intéressant de noter que pour les réorientations "isotropes", la valeur du minimum du T_Z est presque insensible au modèle exact du mouvement, une fois que le temps moyen qui sépare deux réorientations quelconques successives a été fixé.

Le second moment a aussi été calculé pour le modèle de "rotation libre" où toutes les orientations, dans l'espace, de la molécule sont considérées comme équiprobables. Le second moment intermoléculaire est alors strictement égal à celui que l'on calcule en plaçant tous les spins de chaque molécule au centre de celle-ci, tant que les sphères sur lesquelles se déplacent les spins au cours du mouvement ne se coupent pas [127]. Quand la distance entre les centres de deux molécules voisines est inférieure aux diamètre moléculaire, ce modèle n'est pas réaliste et donne des seconds moments de 20 % plus élevé que le modèle plus conforme à la réalité des "réorientations isotropes à n positions pour les spins", qui tient compte des effets stériques qui s'opposent à l'approche de deux fluors à une distance inférieure à deux fois le rayon de Vander Walls du fluor. Cette remarque est générale et s'applique à la plupart des cristaux moléculaires.

Pour MoF_6 , la comparaison des valeurs théoriques et des résultats expérimentaux, tant du minimum du T_Z que du second moment de la raie haute température (tableau 5) montre que la réorientation est "isotrope". On a tracé sur la figure 10 les courbes calculées pour $\tau_3 = \tau_4$; $\tau_2 = \infty$.

Le temps de corrélation du mouvement τ vaut 5.5×10^{-9} sec à la transition solide-solide et son enthalpie d'activation est de 0.5 ± 0.03 eV.



Dans UF_6 , la fusion intervient avant que l'on ait observé le minimum du T_Z à 9.3 MHz ; mais la valeur du second moment (tableau 5), montre nettement que, pour UF_6 , le mouvement n'est certainement pas "isotrope" ; une réorientation autour d'un seul axe C_3 permet de rendre compte correctement des résultats expérimentaux. L'enthalpie d'activation du mouvement est de 0.7 ± 0.05 eV ; le temps de corrélation du mouvement vaut alors $\tau = 9.10^{-8}$ sec à la température de fusion. En fait, le second moment de la raie "symétrique" haute température décroît légèrement quand la température augmente ; ceci peut être dû à la dilatation du cristal qui augmente les distances intermoléculaires, mais manifeste sans doute aussi un début de réorientation autour d'autres axes de la molécule.

Les réorientations sont ainsi bien plus lentes et plus anisotropes dans UF_6 que dans MoF_6 . Ceci doit être relié à la plus grande compacité d' UF_6 ; dans UF_6 le volume par molécule en phase orthorhombique est 65 % seulement de celui de la sphère ayant le même diamètre, tandis que ce rapport est de 80 % pour MoF_6 . Ce n'est sans doute pas sans relation avec le fait que MoF_6 présente une transition solide-solide vers une phase cubique plastique où la réorientation est isotrope et rapide alors que UF_6 ne présente pas de telle transition.

b - Relaxation de l'énergie dipolaire - Mouvement lents

A partir de -85°C dans MoF_6 , le temps de relaxation T_Z devient indépendant de la fréquence et lentement dépendant de la température.

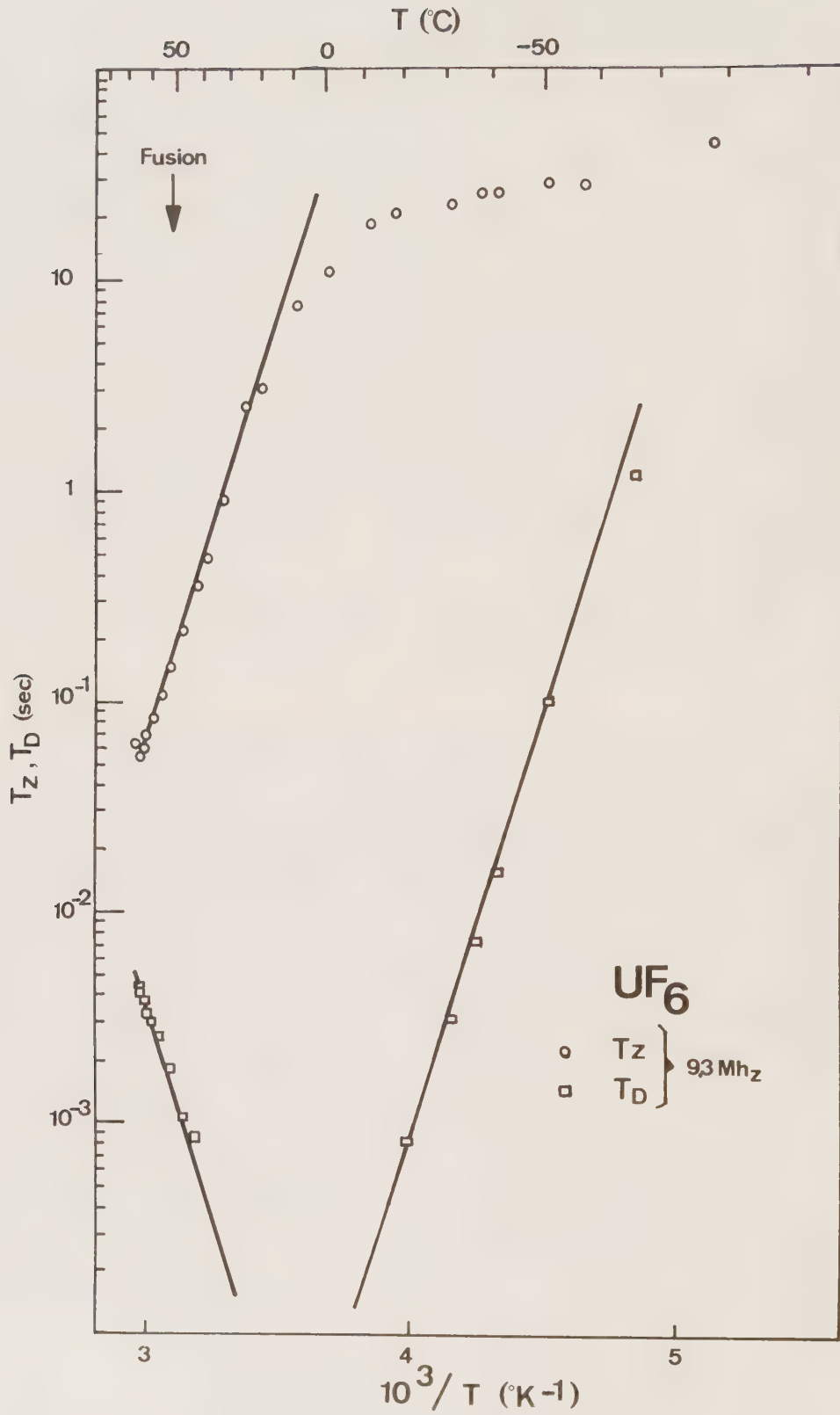


Figure 11 - Temps de relaxation T_Z et T_D dans UF_6 solide.

Ce changement brusque du comportement du T_Z se produit pour des valeurs du temps de corrélation telles que $\omega_D \tau \sim 1$ c'est-à-dire au moment où l'on doit passer, pour les calculs des temps de relaxation, du régime des "collisions faibles" à celui "collisions fortes". Si l'on doit changer de méthodes de calcul, on aboutit (cf. paragraphe IV.3.B) à la même formule finale. Le comportement du T_Z avec la température ou la fréquence doit donc rester identique pour $\omega_D \tau \gg 1$ et pour $\omega_D \tau \gg 1$ si les mouvements qui en sont responsables ne se modifient pas.

Deux hypothèses peuvent alors expliquer cette modification du régime du T_Z :

- le mécanisme efficace à haute température est masqué par un autre mécanisme, qui, du fait de la différence de leurs variations thermiques, devient plus efficace.
- le mouvement qui se manifeste à haute température dans le T_Z change radicalement de type à plus basse température.

Dans la première hypothèse, le mouvement subsiste à basse température ; si l'on ne peut plus le détecter par l'étude du T_Z , on peut encore espérer le mettre en évidence par l'étude de la vitesse de relaxation T_D de l'énergie dipolaire qui est très sensible aux mouvements lents.

Nous avons donc mesuré le temps de relaxation de l'énergie dipolaire dans MoF_6 [50] et UF_6 en phase orthorhombique, à 10 MHz, par la méthode indiquée au chapitre I. Les résultats sont donnés sur les figures 11 et 12.

Dans la zone haute température qui correspond approximativement au domaine des "collisions faibles" ($\omega_D \tau \ll 1$), le T_D varie en sens inverse du T_Z , avec la même énergie d'activation. Dans MoF_6 , on observe le décrochement du T_D quand $\omega_D \tau \sim 0.6$ (minimum du T_Z). La comparaison des valeurs du T_Z et du T_D ne fournit actuellement pas pour MoF_6 d'informations supplémentaires sur le mouvement : (on verra au chapitre IV que le T_D est aussi peu sensible aux différences des modèles de mouvements que le T_Z). Cependant, les valeurs de T_D observées sont en accord avec les résultats des calculs effectués avec les paramètres du mouvement déduits du T_Z , ce qui prouve que la relaxation de l'énergie dipolaire est due au même mouvement que la relaxation de l'énergie Zeeman, dans ce domaine de température.

Pour UF_6 , où l'on ne connaît pas la position du minimum du T_Z , on peut l'estimer à partir des valeurs du T_Z et du T_D (cf. paragraphe IV.2.D.). On trouve alors $T_{Z \min} (\text{UF}_6) \approx 20$ msec ; étant données les approximations faites pour obtenir cette valeur, on doit se contenter de constater qu'elle est de l'ordre de celles calculées pour les réorientations autour d'un seul axe C_3 ou pour une réorientation "isotrope" (tableau 5). Si l'ordre de grandeur est correct, on ne peut cependant pas, à partir de là, confirmer ou infirmer le modèle de réorientation autour d'un seul axe C_3 déduit des valeurs du second moment.

Aux plus basses températures le temps de relaxation T_D croît avec une énergie d'activation sensiblement égale à celle du T_Z à haute température. On est dans le domaine des "collisions fortes" $\omega_D \tau \gg 1$ où la valeur du temps de corrélation peut se déduire de celle du T_D par la relation (1.19).

Pour MoF_6 nous avons mesuré le T_D de -100°C ($T_D = 5.10^{-4}$ sec) à -140°C

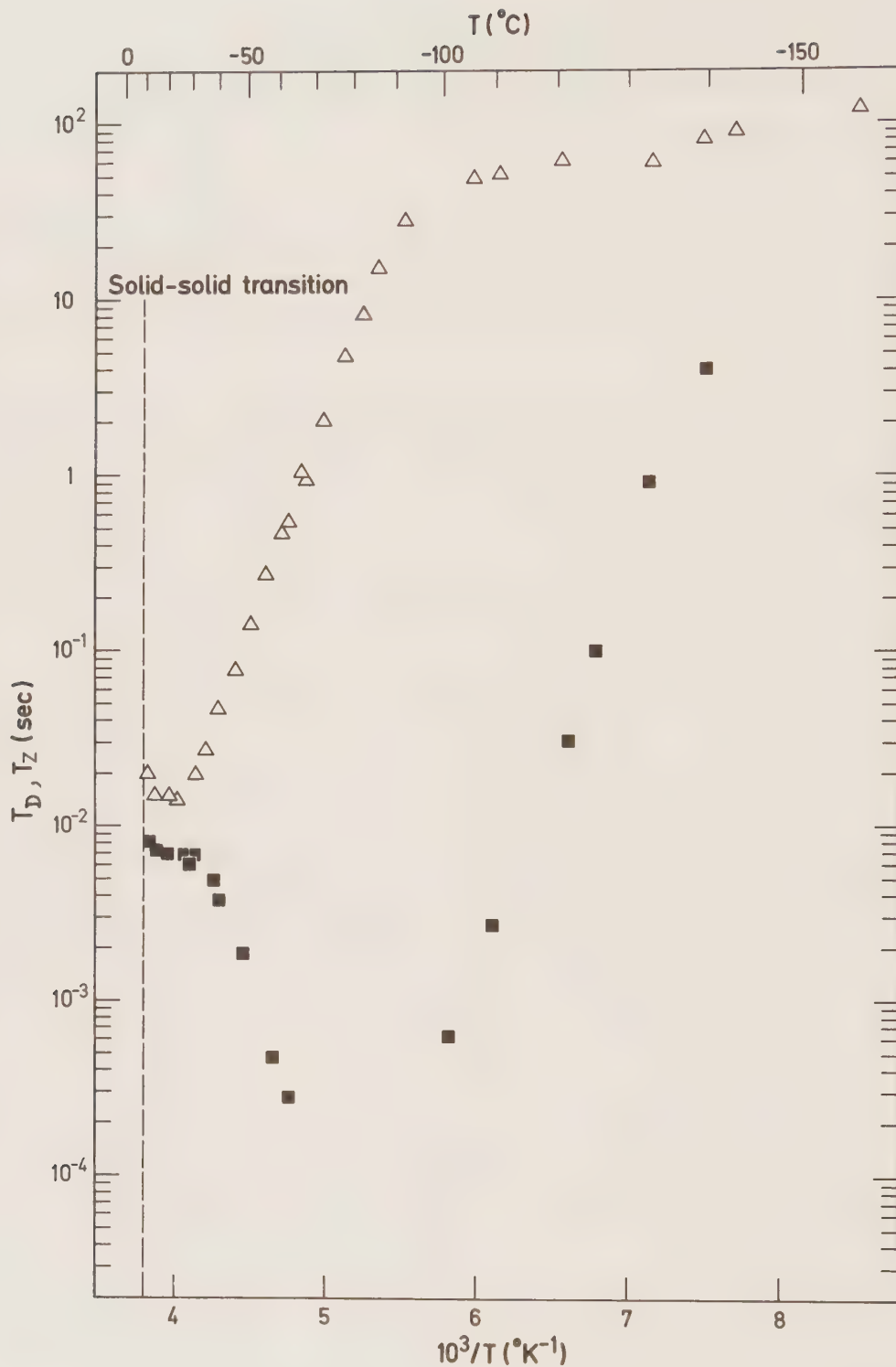


Figure 12 - Temps de relaxation T_Z et T_D dans MoF_6 solide orthorhombique (Δ , T_Z (9.3 Mhz) ; $\blacksquare$, T_D (10 Mhz)).

($T_D = 4$ sec). Nous n'avons pas effectué de mesures à plus basse température, car le T_D devient alors de l'ordre de grandeur du T_Z , et les effets dûs à l'assymétrie de la raie d'absorption (qui se traduit par un signal Zeeman en phase avec le signal dipolaire [34]) rendent nécessaires des corrections délicates et fastidieuses. Le facteur p de la formule (1.19) a été calculé*, pour toutes les molécules dont les centres sont à moins de $10 \text{ \AA}$ de l'origine et pour 111 orientations du champ magnétique par rapport au cristal ; on a ensuite pris la valeur moyenne sur ces orientations, soit :

$$\bar{p} = 1.24$$

Les résultats de ces mesures ainsi que les valeurs de τ déduites du T_Z ont été portées sur la figure 13. Il est remarquable que la variation thermique de τ puisse être décrit par une loi d'Arrhénius avec une seule enthalpie d'activation $\Delta H = 0.495 \pm 0.005$ eV sur une gamme de température qui s'étend de -9.7°C à -140°C et où τ varie de neuf ordres de grandeur (de 5.50×10^{-9} sec à 4 sec.)

On trouve alors par extrapolation un facteur préexponentiel extrêmement petit $\tau_0 \approx 10^{-18}$ sec. BROTH [50] a montré comme il faut être prudent quand on cherche à interpréter le facteur préexponentiel. En particulier, si la barrière de potentiel varie avec la température : $\Delta H = \Delta H_0 (1 - \eta T)$, ce qui semble normal si le réseau se dilate, le terme préexponentiel comprendra un facteur

$$\exp(-\eta \Delta H_0 / k)$$

L'ordre de grandeur de cette quantité peut être estimée grossièrement en supposant que la hauteur de la barrière de potentiel ne dépend que de la partie répulsive des potentiels intermoléculaires (en $1/r^{12}$). Pour MoF_6 (dont le coefficient de dilatation linéaire α_L vaut 4.2×10^{-4}) on trouve :

$$\eta = \frac{1}{\Delta H_0} \frac{d(\Delta H)}{dT} \approx 12 \frac{\delta r}{r} = 12 \alpha_L = 5.10^{-3}$$

c'est-à-dire $\delta(\Delta H)/\Delta H_0 = 0.5$ pour $\delta T = 100^\circ\text{K}$

et $\exp(-\eta \Delta H_0 / k) = 3.10^{-13}$

Les résultats d'un calcul aussi simpliste sont certainement faux par plusieurs ordres de grandeur, puisqu'il conduit à une barrière de potentiel nulle avant même la transition solide-solide ; ils montrent néanmoins l'importance que peuvent avoir, dans MoF_6 les effets de la dilatation sur les facteurs préexponentiels.

Pour UF_6 , on n'a pas cherché à mettre en évidence des mouvements aussi lents que pour MoF_6 . On s'est contenté de faire quelques mesures du T_D dans la zone de température où le T_Z n'est plus dû au mouvement de réorientation. Comme dans MoF_6 le mouvement de réorientation persiste à plus basse température avec la même enthalpie d'activation bien qu'il ne se manifeste plus sur le T_Z .

* dans l'hypothèse du mouvement de réorientations "isotropes" autour des axes C_3 .

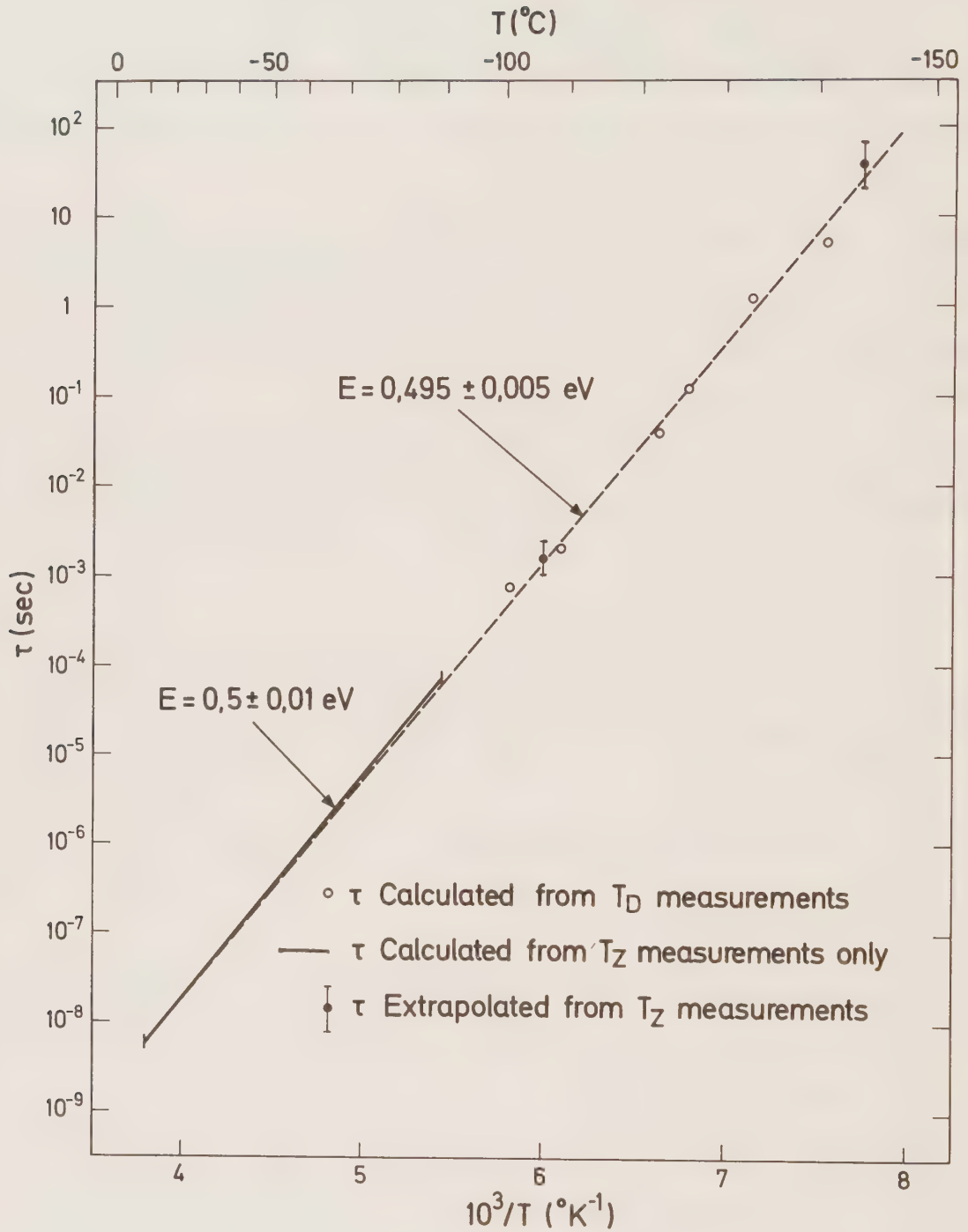


Figure 13 - Temps de corrélation du mouvement de réorientation, dans MoF_6 solide orthorhombique, déduit de la valeur du temps de relaxation de l'énergie Zeeman T_Z ou de la valeur du temps de relaxation de l'énergie dipolaire T_D .

II.2 - LES SOLUTIONS SOLIDES MoF_6 - UF_6

L'étude par RMN des solutions solides de cristaux moléculaires sont peu nombreuses [54 - 57].

Les solutions solides d'hexafluorures (MoF_6 - UF_6 , par exemple) présentent l'originalité de permettre d'observer séparément les raies d'absorption des fluors des deux types de molécules, MoF_6 et UF_6 , en phase solide plastique et même en phase ordonnée, au moins dans un certain domaine de température. Ceci est dû à l'importance de la différence de déplacement chimique des fluors ($\delta_{\text{FM}} - \delta_{\text{FU}} = 479$ ppm).

Quand on ne peut plus résoudre les raies des deux types de fluors (si l'on est à trop basse température ou à trop basse fréquence), la mesure simultanée de T_Z et de T_D permet de distinguer quand même plusieurs types de mouvement, même dans ces composés où il n'est pas possible de trouver l'équivalent de la deutération.

Deux composés moléculaires formeront facilement des solutions solides si les molécules ont la même taille et la même forme. Cette solubilité ne peut d'ailleurs être complète que si elles ont de plus la même symétrie [53]. Aussi les composés présentant une phase plastique seront généralement solubles les uns dans les autres au-dessus de la température où commence la phase plastique.

Bien que l'hexafluorure d'uranium ne présente pas de phase plastique, comme la molécule d' UF_6 a la même symétrie que celle de MoF_6 , et qu'elle n'en diffère que de peu, par sa taille, les solutions solides MoF_6 - UF_6 présentent, dans un certain domaine de concentration une phase plastique. Une solution contenant 8 molécules d' UF_6 pour 92 molécules de MoF_6 , ($(\text{UF}_6)_8 - (\text{MoF}_6)_{92}$), donne un signal suffisant pour les fluors F_U de UF_6 , tout en présentant encore une phase plastique sur un intervalle de température suffisamment étendu (Figure 2). Nous avons étudié les mouvements moléculaires dans cette solution ainsi que dans une solution riche en UF_6 , ($(\text{UF}_6)_{92} - (\text{MoF}_6)_8$) où quelques mesures seulement ont été faites, pour comparaison.

Ce n'est en effet que quand le mélange présente une phase plastique que la diffusion moléculaire dans le solide est assez rapide pour fournir par cristallisation lente une solution solide homogène. Le caractère exponentiel ou non exponentiel de la relaxation qui renseigne sur l'homogénéité du solide a montré que dans les autres cas, la solution solide est inhomogène : une cristallisation lente forme des cristaux présentant un gradient de concentration. Quand la proportion de MoF_6 est faible ($(\text{MoF}_6)_8 - (\text{UF}_6)_{92}$ par exemple), on peut cependant obtenir un solide presque homogène en refroidissant brutalement le mélange liquide par trempage à 77°K.

Pour interpréter les résultats obtenus dans les solutions solides UF_6 - MoF_6 , nous ne chercherons pas à faire une analyse quantitative très précise des résultats, mais nous procéderons plutôt par comparaison avec les résultats obtenus pour les hexafluorures purs.

II.2.1. Le mélange riche en MoF_6

A - Relaxation

Dans la solution riche en MoF_6 ($(\text{MoF}_6)_{92} - (\text{UF}_6)_8$), on a mesuré en fonc-

tion de la température les temps de relaxation T_Z et T_D à 10 MHz. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour MoF_6 pur (figure 14) on ne remarque pas de différence notable pour les valeurs du T_Z et pour celles du T_D à basse température ; ce qui tend à montrer que le mouvement des molécules MoF_6 n'est que très peu affecté par la mise en solution d'un peu d' UF_6 .

Par contre, les valeurs du T_D sont nettement plus faibles dans la solution que dans MoF_6 pur, pendant quelques dizaines de degrés au-dessous de la transition solide-solide. Un mouvement dont la contribution au T_D est importante, la contribution au T_Z restant faible est un mouvement lent tel que ($\omega_D \tau \sim 1$). Or dans le mélange, les molécules d' UF_6 un peu plus grosses et moins "sphériques" que celles de MoF_6 pourraient bien être en mouvement relativement lent quand celles de MoF_6 sont en mouvement rapide.

On fait donc l'hypothèse que, dans la solution, les molécules d' UF_6 ont le même type de mouvement de réorientation que dans UF_6 pur ; seule la vitesse de ce mouvement est modifiée : à la température θ_{mel} dans la solution, ce mouvement (et donc les vitesses de relaxation associées) est le même que dans UF_6 pur à la température θ_U et l'on a :

$$\theta_U^{-1} = \theta_{\text{mel}}^{-1} + \Delta_U^{-1}$$

le décalage Δ_U^{-1} des températures inverses étant indépendant de ces températures. On définit de même θ_{Mo}^{-1} et Δ_{Mo}^{-1} pour les molécules de MoF_6 . On peut alors, en négligeant les temps de relaxation, calculer ces derniers dans la solution de la façon suivante : on ajoute, en les pondérant par les capacités calorifiques des systèmes de spin (proportionnelles aux concentrations α_U et α_{Mo} des deux constituants dans la solution) les vitesses de relaxation mesurées dans les composés purs, et prises aux températures θ_U et θ_{Mo} correspondant à θ_{mel} . Ainsi, pour le T_D on a :

$$T_{D \text{ mel}}^{-1}(\theta_{\text{mel}}) = \alpha_{\text{Mo}} T_{D \text{ MoF}_6}^{-1}(\theta_{\text{Mo}}) + \alpha_U T_{D \text{ UF}_6}^{-1}(\theta_U) \quad (2.3)$$

Pour le T_Z on aurait une relation identique.

On obtient un accord satisfaisant avec l'expérience quand les décalages Δ^{-1} des températures inverses valent (figure 14) :

$$|\Delta_{\text{Mo}}^{-1}| \leq 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{K}^{-1}\text{)} \quad \text{pour } \text{MoF}_6$$

$$\text{et} \quad \Delta_U^{-1} \approx -7.10^{-4} \text{ (}^\circ\text{K}^{-1}\text{)} \quad \text{pour } \text{UF}_6$$

S'il n'est bien sûr pas possible de demander trop de rigueur à ce calcul, en particulier parce que la valeur exacte du T_D dans UF_6 pur n'est pas connue au voisinage du minimum du T_D , zone où il est de l'ordre du temps d'établissement des températures de spin, ces résultats suggèrent cependant que les molécules d' UF_6 sont dans la solution en mouvement de réorientation comme dans UF_6 pur, mais que la mise en solution dans MoF_6 accroît leur mobilité.

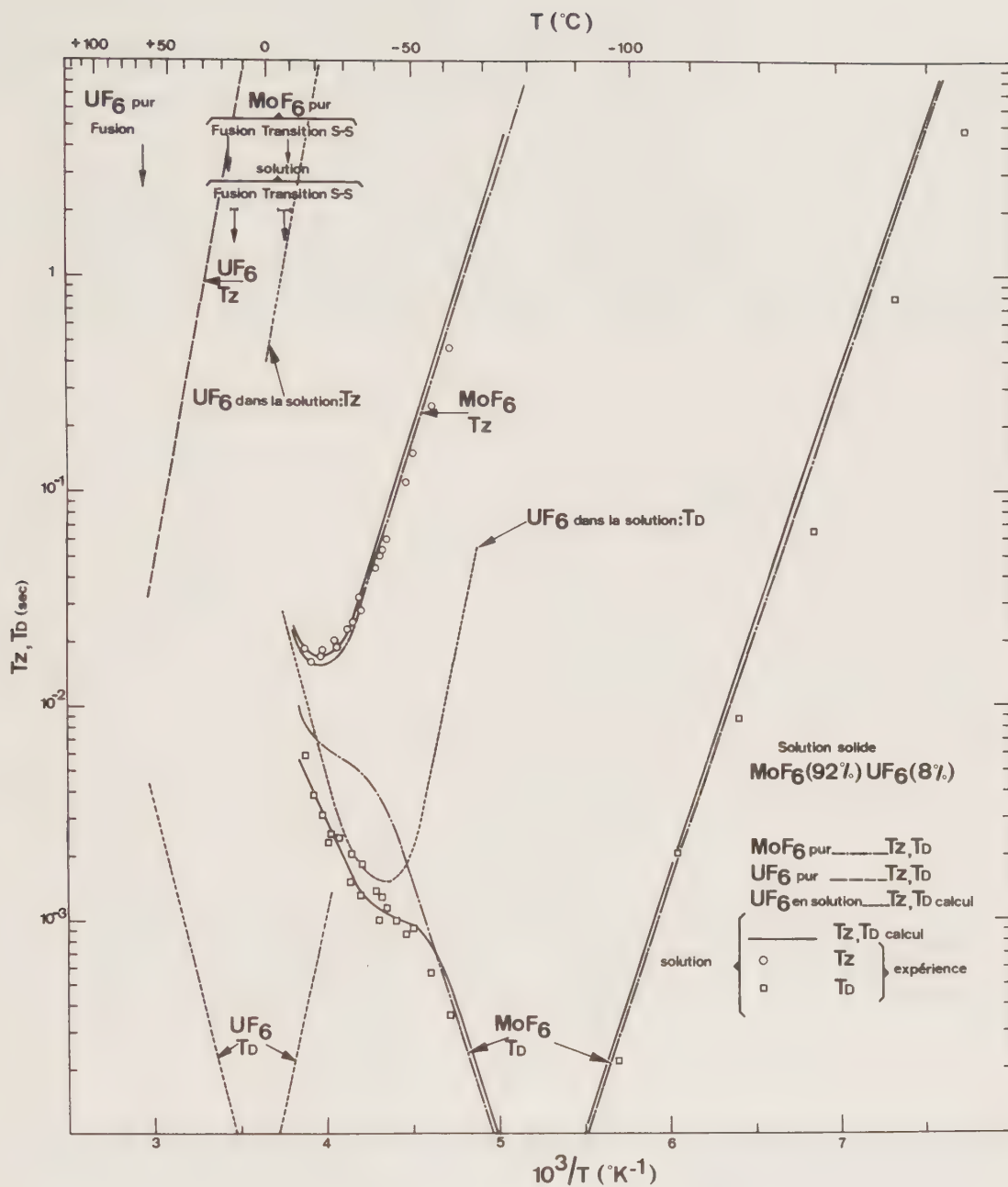


Figure 14 - Temps de relaxation T_Z et T_D dans une solution solide d' UF_6 dans MoF_6 - Les vitesses de relaxation dans cette solution ont été calculées, à partir de celles mesurées dans les composés purs, par la relation (2.3). L'anomalie de la courbe du T_D entre -20 et $-50^\circ C$ est due à la contribution des UF_6 en réorientation lente ($\omega_D \tau \sim 1$).

B - Etude des spectres d'absorption

Un tel modèle doit bien entendu être vérifié. Une étude de la relaxation dans le référentiel tournant en fonction de l'amplitude du champ radiofréquence ou de l'écart à la résonance aurait sans doute permis de procéder à cette vérification, bien que la présence du "décrochement" du T_D (au voisinage du minimum du T_Z) eut certainement rendu difficile l'interprétation des résultats.

On a préféré étudier les formes de raie en tirant avantage de l'importance des déplacements chimiques dans les hexafluorures. En opérant à champ suffisamment élevé, les signaux provenant des deux types de molécules sont encore nettement séparés dans la phase solide orthorhombique* quand les raies sont rétrécies par le mouvement de réorientation.

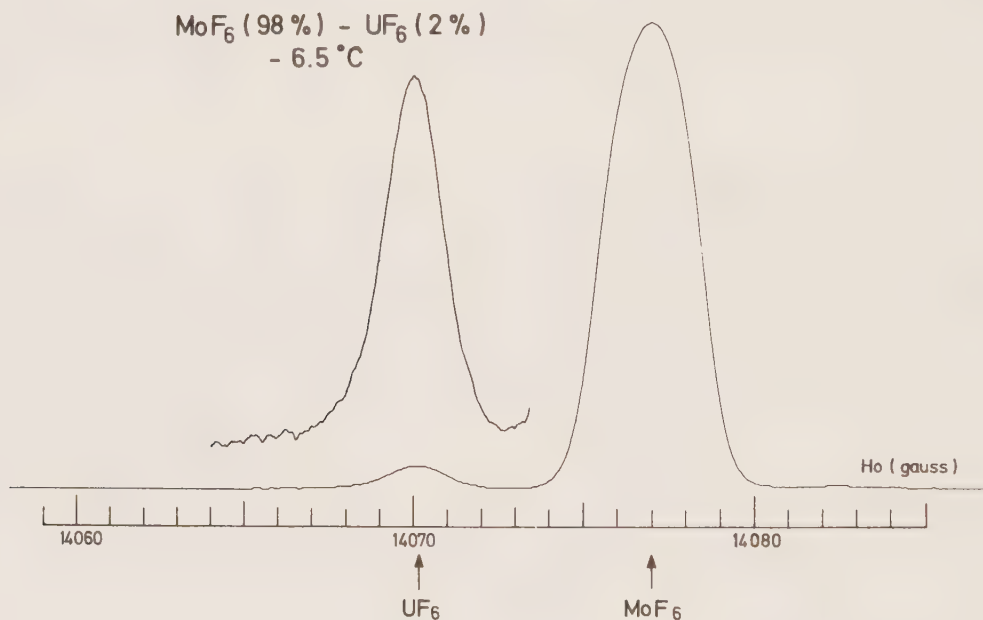


Figure 15a - Spectre d'absorption d'une solution solide de UF_6 dans MoF_6 enregistré par passage rapide légèrement saturant (1 500 passages ; balayage : 50 G en 25 msec ; $H_1 = 50$ mG).

* Ceci n'est pas en contradiction avec le fait que l'on ait trouvé un seul temps de relaxation pour l'énergie dipolaire (ou l'énergie Zeeman). En effet les mesures de relaxation ont été faites à 10 MHz ; dans ces conditions, les raies ne sont distantes que de 1.2 G, de l'ordre de grandeur du champ local, même en présence de rotations, ce qui est suffisant pour assurer un mélange thermique rapide entre les deux systèmes de spins F_U et F_{Mo} . A 56.4 MHz, fréquence à laquelle ont été enregistrés les spectres d'absorption, l'écart entre les raies est de 6.75 G, et il n'en est plus de même.

On a enregistré les spectres d'absorption du ^{19}F pour plusieurs températures par la méthode des passages rapides légèrement saturants [58]. Entre $-6,5^\circ\text{C}$ et -50°C , on observe dans la solution l'élargissement de la raie d' UF_6 dû au ralentissement des réorientations des UF_6 (Figures 15a et b)

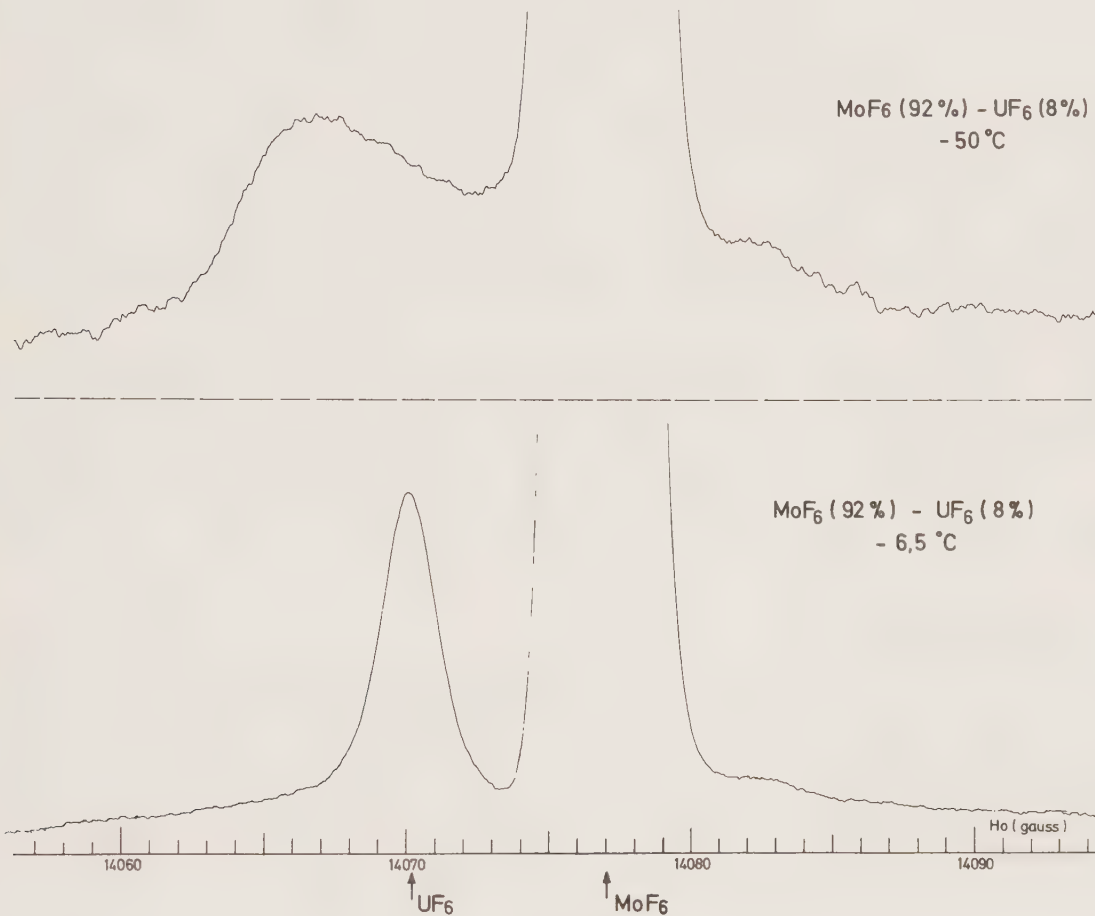


Figure 15b - Spectre d'absorption d'une solution solide de UF_6 dans MoF_6 . Entre $-6,5^\circ\text{C}$ et -50°C , le signal de UF_6 s'élargit. La partie de la raie d' UF_6 qui n'est pas masquée par le signal de MoF_6 est identique à la forme de raie observée dans UF_6 pur à basse température.

A - 6,5°C (figure 15a) dans la solution, la raie d' UF_6 est étroite et symétrique comme dans UF_6 pur vers 45°C, tandis que à - 50°C (figure 15b) dans la solution, la raie d' UF_6 s'est considérablement élargie ; la portion de cette raie qui n'est pas masquée par le signal intense des fluors de MoF_6 présente la forme observée pour la raie de réseau rigide d' UF_6 pur à basse température (figure 17a). Le signal des fluors de MoF_6 ne présente, par contre, aucune variation dans toute la gamme de mesure (- 6.5°C à -60°C) : c'est le signal rétréci par le mouvement que l'on observe dans MoF_6 pur aux mêmes températures.

L'évolution du spectre d'absorption avec la température confirme donc que les molécules UF_6 sont bien plus mobiles dans cette solution que dans UF_6 pur.

En effet, la température où la raie d'absorption se rétrécit sous l'effet du mouvement est proche de celle où la contribution de ce mouvement à la relaxation de l'énergie dipolaire est maximum ($\omega_D \tau \sim 1$) ; or la température (- 33°C) à laquelle se rétrécit la raie d'absorption des UF_6 dans cette solution est bien proche de celle (- 41°C) où, selon l'hypothèse faite ci-dessus, la contribution du mouvement des UF_6 à la relaxation de l'énergie dipolaire est maximum.

Autrement dit, la coalescence des deux raies du spectre d'absorption des UF_6 a lieu vers 10°C dans UF_6 pur et vers - 33°C dans la solution ($(\text{MoF}_6)_{92} - (\text{UF}_6)_8$) ; le décalage Δ_U^{-1} entre les températures $\theta_{\text{mél}}^{-1}$ et θ_U^{-1} où les vitesses de mouvement sont identiques ($\gamma \Delta H \tau \sim 1$) est de - 6.3 x 10⁻⁴ (°K⁻¹) ce qui correspond bien à la valeur - 7 x 10⁻⁴ (°K⁻¹) qui a permis de rendre compte des mesures de relaxation.

II.2.2. Solution riche en UF_6

Dans la solution riche en UF_6 ($(\text{UF}_6)_{92} - (\text{MoF}_6)_8$) on n'a pas fait d'étude systématique des vitesses de relaxation, mais seulement quelques mesures du T_Z et du T_D . Entre 20°C et - 20°C, le T_Z est bien plus court que dans UF_6 pur. La relaxation de l'énergie Zeeman semble dominée par la contribution des molécules de MoF_6 en réorientation rapide, dont la mobilité a été considérablement diminuée par la mise en solution ; en effet, les relations (2.3) permettent de rendre compte des valeurs expérimentales du T_Z si l'on prend :

$$0 \geq \Delta_U^{-1} \geq - 10^{-4} \text{ (°K}^{-1}\text{)} \quad \text{pour } \text{UF}_6$$

$$\text{et} \quad \Delta_{\text{Mo}}^{-1} \simeq 7.5 \times 10^{-4} \text{ (°K}^{-1}\text{)} \quad \text{pour } \text{MoF}_6$$

Il en est de même pour quelques valeurs du T_D , mesurées à basse température entre - 70°C et - 100°C, très inférieures à celles que l'on aurait dans UF_6 pur (figure 16). Contrairement à la solution riche en MoF_6 où la contribution à la relaxation des UF_6 n'était prépondérante que dans un petit domaine de température, ici, la contribution des MoF_6 est prépondérante aussi bien pour les valeurs du T_Z à haute température que pour celles du T_D à basse température, ce qui permet de suivre le mouvement des molécules dissoutes (MoF_6) sur une plus grande plage de variation de température. Comme on en a fait l'hypothèse, l'enthalpie d'activation des mouvements de réorientation des molécules de MoF_6 dans le mélange a sensiblement la même valeur que dans l'hexafluorure de molybdène pur. Ces résultats sont confirmés par l'étude des spectres d'absorption dans une solution $(\text{MoF}_6)_2 - (\text{UF}_6)_{98}$. A haute

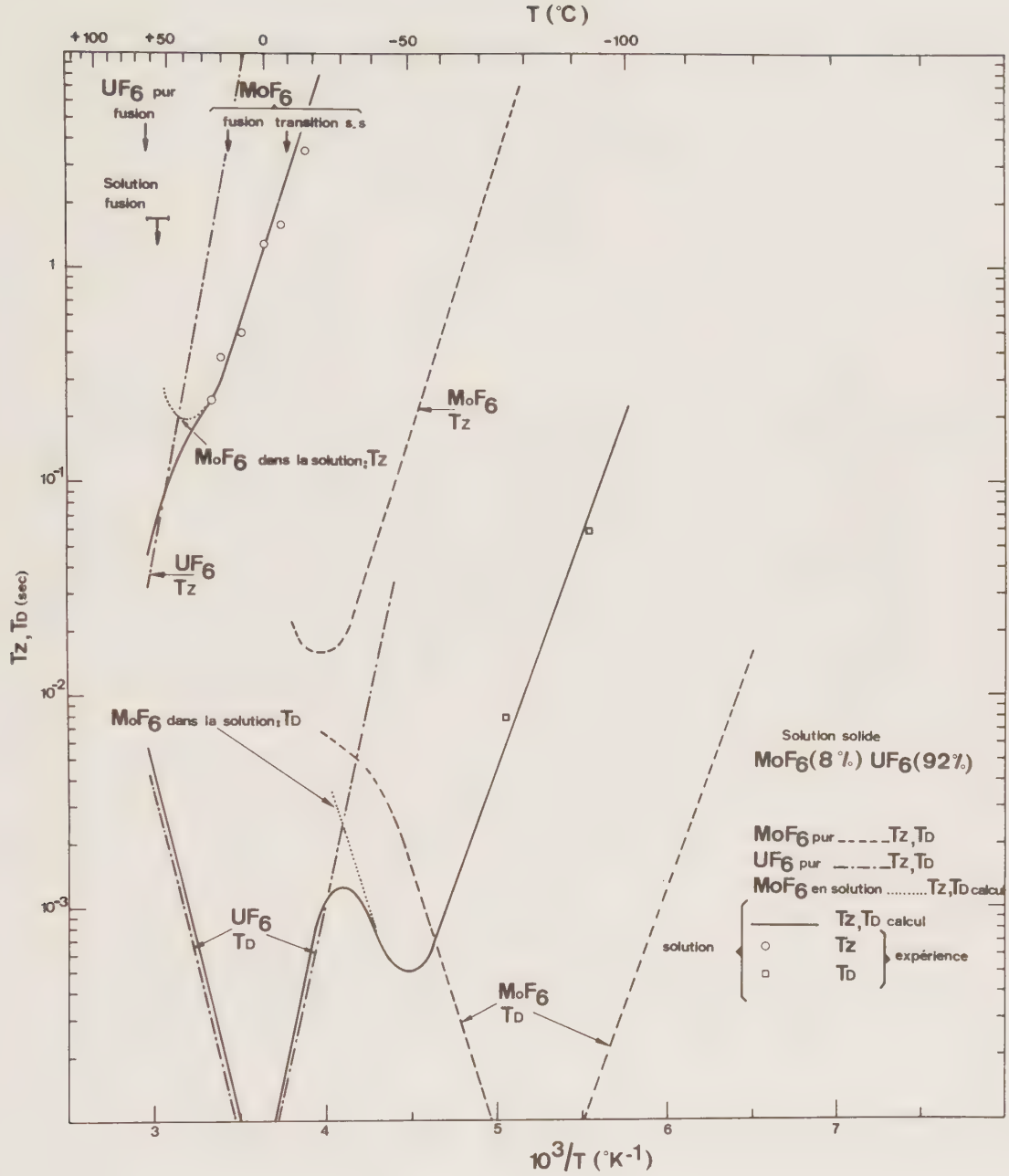


Figure 16 - Temps de relaxation T_Z et T_D dans une solution solide de MoF_6 dans UF_6 . Les vitesses de relaxation ont été calculées ici comme pour la figure 14. Les quelques résultats expérimentaux qui ont été obtenus sont en accord avec les valeurs calculées.

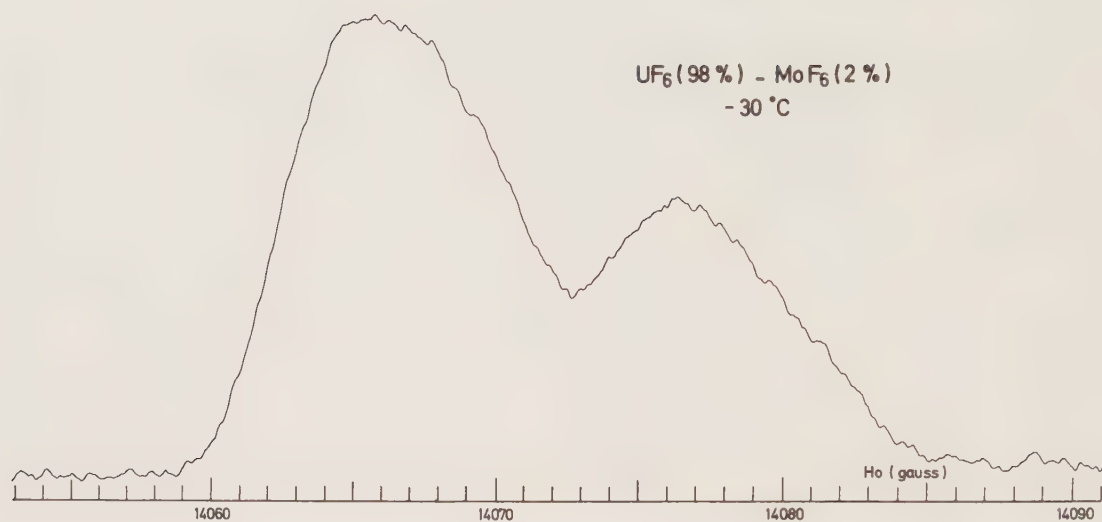


Figure 17a - Spectre à absorption d'une solution solide de MoF_6 dans UF_6 . Le signal de MoF_6 (centré sur 14077 G) est noyé dans le bruit. Le spectre observé est celui de UF_6 pur à basse température. Il peut s'analyser en deux composantes d'intensité 2 et 1 correspondant aux fluors axiaux et équatoriaux de la molécule de UF_6

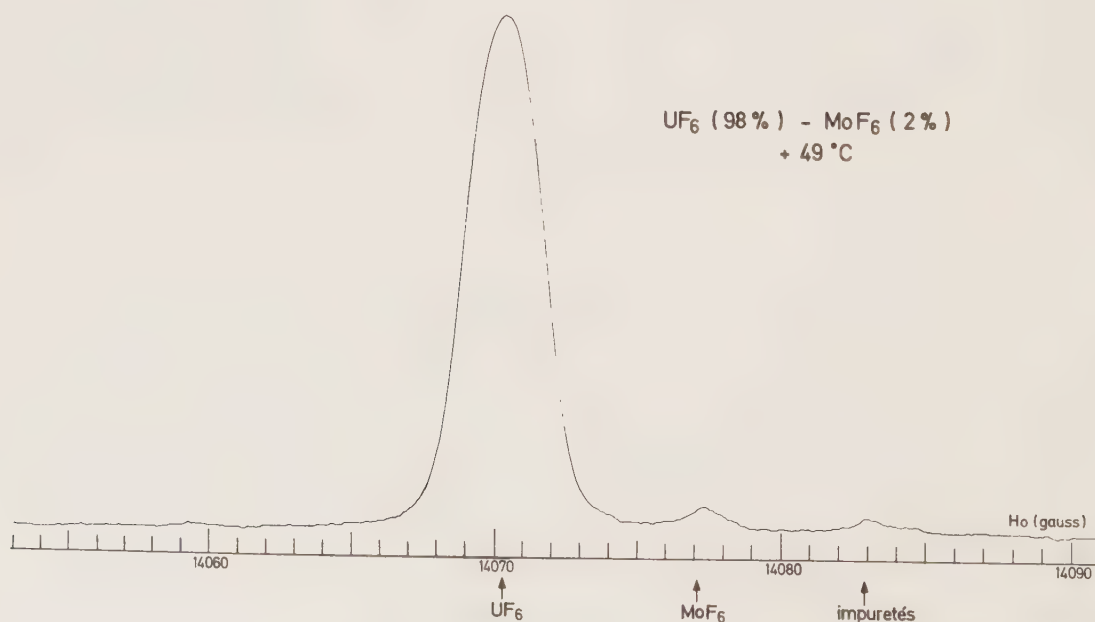


Figure 17b - Spectre d'absorption d'une solution solide de MoF_6 dans UF_6 . Les raies de MoF_6 et UF_6 sont rétrécies par le mouvement.

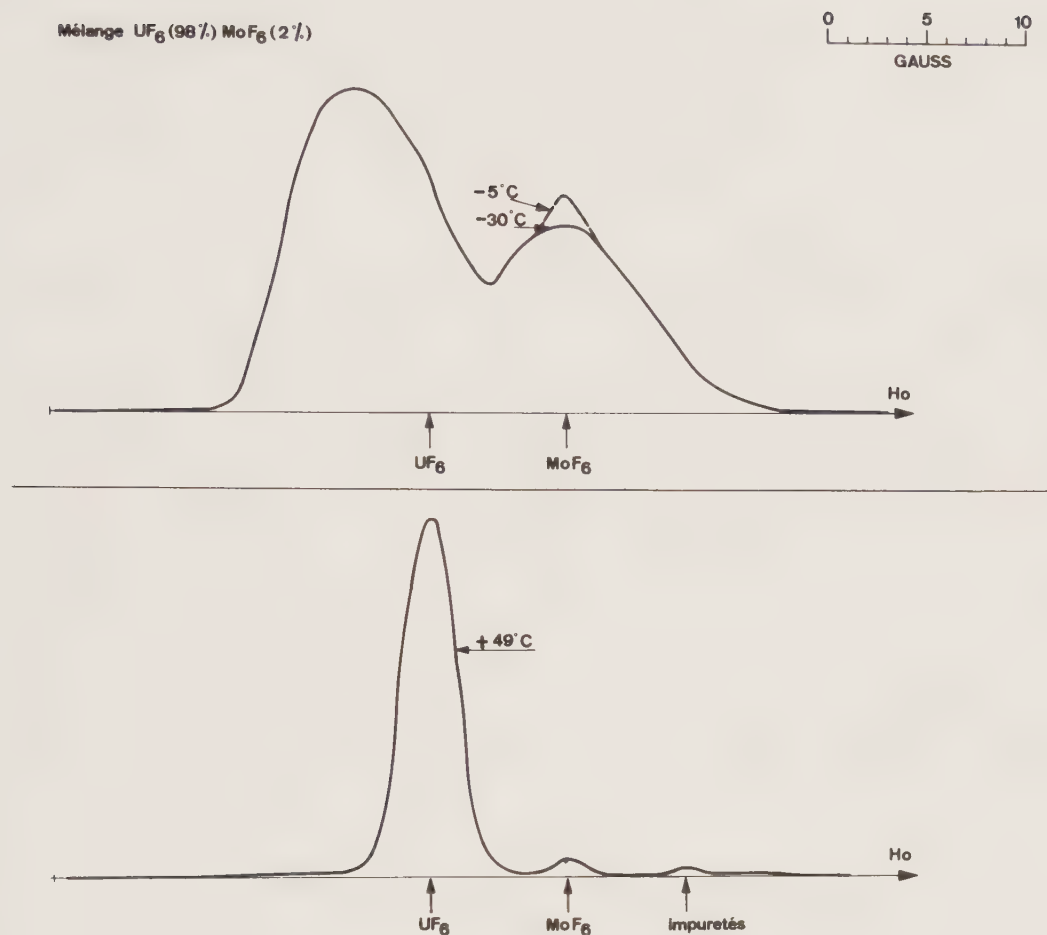


Figure 17c - Evolution avec la température du spectre d'absorption d'une solution solide de MoF_6 dans UF_6 . La raie de MoF_6 s'élargit (et disparaît dans le bruit) à plus basse température que celle de UF_6 .

température ($\theta \approx 50^\circ\text{C}$) les raies de résonance de MoF_6 et UF_6 sont affinées par le mouvement. Quand la température s'abaisse, la raie de UF_6 s'élargit pour prendre à partir de 0°C , comme dans UF_6 pur, la forme caractéristique de la raie de réseau rigide, tandis que la raie de MoF_6 reste toujours étroite jusqu'à -10°C pour ne s'élargir et disparaître dans le bruit de fond que vers -30°C . Ainsi dans cette solution, les molécules d' UF_6 ont un mouvement très peu différent de ce qu'il était dans UF_6 pur, tandis que celui des molécules de MoF_6 est du même type que dans MoF_6 pur mais voit sa rapidité diminuée.

II. 2. 3. Vitesse des mouvements de réorientation en phase ordonnée au moment de la transition orientationnelle ordre - désordre.

Cette étude de la relaxation et des formes de raie dans les solutions solides UF_6 - MoF_6 montre que les mouvements des molécules conservent en phase ordonnée les mêmes caractéristiques géométriques que dans les composés purs ; seule change leur vitesse à une température donnée : en première approximation on peut admettre que l'enthalpie d'activation ne change pas, tandis que le facteur préexponentiel est multiplié par une quantité

$$\exp \Delta H. (\Delta^{-1}/k)$$

qui représente l'accroissement de vitesse du mouvement. Le type du mouvement (réorientation "isotrope" ou autour d'un seul axe), lui, reste probablement inchangé.

Si l'on considère les valeurs des décalages des températures inverses (2.2) on constate que l'accroissement (ou la réduction) de vitesse du mouvement d'un type de molécule est tel que cette vitesse soit approximativement la même à la fusion (ou à la transition qui libère le désordre de réorientation) du composé pur et de la solution.

Plus généralement d'ailleurs, il semble que des molécules globulaires de même symétrie auront la même vitesse de réorientation en phase ordonnée juste avant la transition orientationnelle ordre - désordre où se forme la phase plastique. Les molécules globulaires pour lesquelles les vitesses de réorientation "isotrope" ont été déterminées avec précision par relaxation nucléaire en phase ordonnée sont assez rares : outre les hexafluorures on a relevé CF_4 ⁽⁵⁹⁾, P_4 ⁽⁶⁰⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ⁽⁶¹⁾. Ces vitesses de réorientation ont été portées en fonction des températures (inverses) réduites T_t/T où T_t est la température de la transition solide qui libère le désordre de réorientation (début de la phase plastique (figure 18) ; on y a aussi fait figurer quelques autres composés globulaires, de symétrie axiale, ⁽⁶²⁾ pour lesquels la réorientation a lieu autour d'un seul axe avant la transition de phase C_4H_8 , C_6H_{12} ⁽⁶⁴⁾, $\text{C}_2(\text{CH}_3)_6$ ⁽⁶³⁾. Il est remarquable que pour les molécules globulaires à haute symétrie qui effectuent déjà des réorientations "isotropes" en phase ordonnée, la vitesse de réorientation soit approximativement la même $7 \times 10^{-9} \text{ sec} > \tau_{\text{rot}} > 2 \times 10^{-9} \text{ sec}$ à la température de transition solide-solide bien que cette température ($T_t = 263^\circ\text{K}$ pour MoF_6 et 76.2°K pour CF_4) comme d'ailleurs la taille des molécules ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, CF_4) varie considérablement d'un composé à l'autre.

Ainsi, comme le laisserait prévoir la théorie de KITAIGORODSKY [53] sur la structure des cristaux moléculaires, le type de mouvement d'une molécule dans un cristal dépend essentiellement de sa forme. La vitesse de ce mouvement dépend, elle, par contre de l'amplitude des vibrations du réseau qui n'est pas sans inter-relation avec les phénomènes de fusion : si l'on change légèrement l'environnement d'une molécule, le type de son mouvement pourra ne pas être affecté, tandis que sa vitesse pourra être considérablement modifiée.

Notons enfin que si les réorientations des molécules de MoF_6 et UF_6 en solution ont des vitesses aussi différentes, il n'y a évidemment pas corrélation entre les réorientations des deux types de molécules.

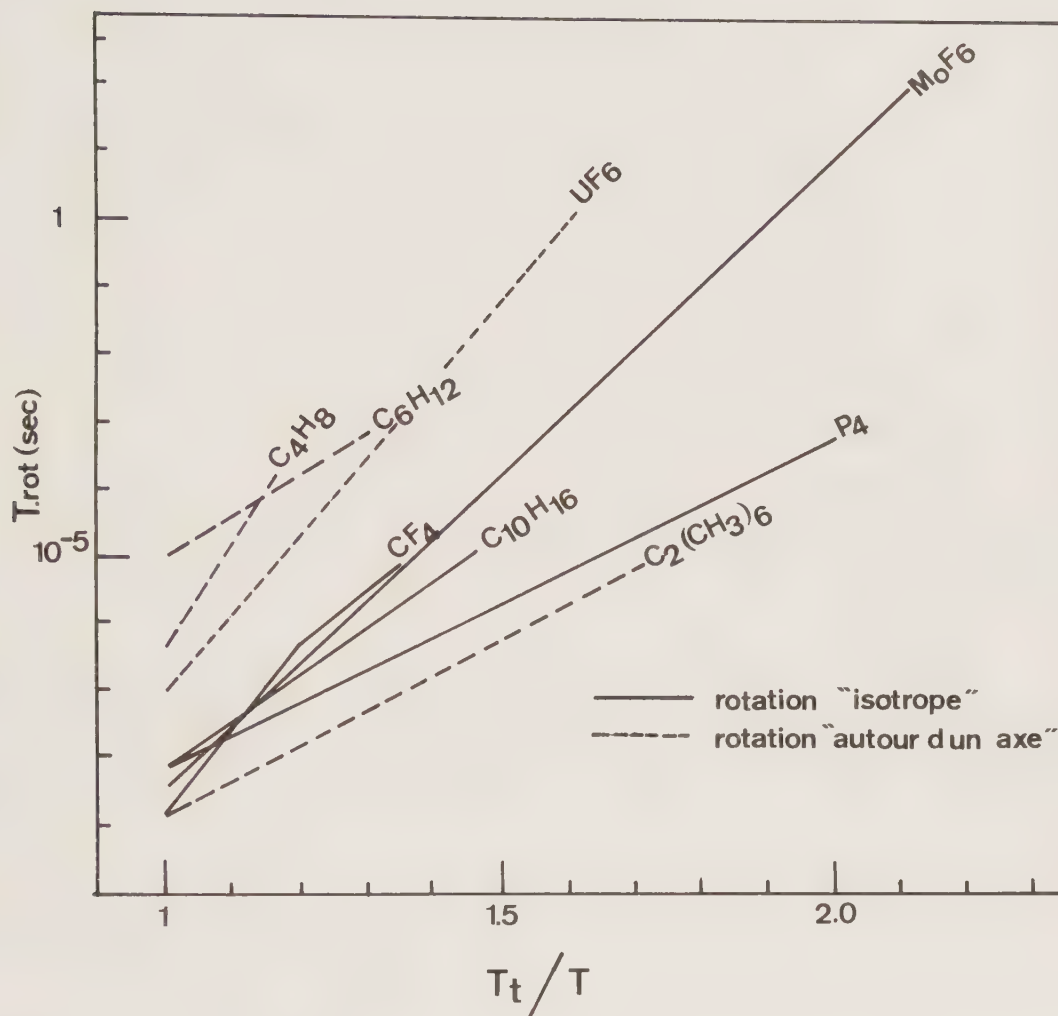


Figure 18 - Temps de corrélation du mouvement de réorientation en phase ordonnée en fonction de la température inverse réduite T_t/T , pour quelques composés globulaires et pour UF_6 (pour UF_6 qui ne possède pas de phase plastique, on a porté ses vitesses de réorientation en fonction de la température réduite T_{fusion}/T).

II.2.4. Largeur de raie et homogénéité des solutions

A - Solution riche en MoF₆

Un examen attentif des largeurs de raie en présence de mouvement, dans la solution (MoF₆)₉₂ - (UF₆)₈ et dans les composés purs, montre que la raie d'UF₆ ($M_2 = 1. \pm 0.1 \text{ G}^2$) est nettement plus étroite dans la solution que dans UF₆ pur ($M_2 = 1.82 \pm 0.1 \text{ G}^2$)

Le second moment de la raie d'UF₆ en solution dans MoF₆ peut être modifiée par deux types d'effets : un effet structural, dont l'importance dépend de l'homogénéité du mélange et un effet dynamique :

- dans une proportion α_{Mo} , les premiers voisins d'une molécule UF₆ seront des MoF₆, d'où deux variations de sens opposé :
 - . une légère augmentation du second moment (la distance intermoléculaire moyenne est un peu plus faible entre une molécule d'UF₆ et une molécule de MoF₆ qu'entre deux molécules d'UF₆) ;
 - . une diminution plus importante du second moment : la contribution des fluors de MoF₆, "différents" des fluors de UF₆ est diminuée (multipliée par 4/9), les termes de flip - flop $I_{+} S_{-}$ de l'hamiltonien dipolaire ne contribuant plus au second moment.

En phase orthorhombique, le calcul des distances intermoléculaires montre que c'est une bonne approximation de considérer qu'une molécule d'hexafluorure a douze molécules d'hexafluorure premières voisines. Dans l'hypothèse d'une solution homogène, c'est-à-dire où la probabilité d'occupation d'un site par une molécule d'un constituant (UF₆ ou MoF₆) est égale à la concentration (α_{U} ou α_{Mo}) de ce constituant dans le mélange; pour $\alpha_{\text{Mo}} = 0.92$, $\alpha_{\text{U}} = 0.08$, le nombre moyen de premiers voisins identiques pour un UF₆ est de $0.96 \neq 1$.

On calcule alors un second moment de 1.06 G^2 pour les UF₆ dans la solution ((MoF₆)₉₂ - (UF₆)₈) en bon accord avec la valeur expérimentale de $1. \pm 0.1 \text{ G}^2$.

On peut aussi envisager que le type du mouvement ne soit plus le même en solution que dans UF₆ pur. Il serait en effet possible que dans la solution où la mobilité des UF₆ est accrue, les réorientations deviennent "isotropes" (comme pour les molécules de MoF₆) et n'aient plus lieu seulement autour d'un axe C₃ de la molécule. Cet effet ajouté à l'effet structural abaisse le second moment calculé pour UF₆ de 1.06 G^2 à 0.41 G^2 , bien en dessous de la valeur expérimentale. Il ne pourrait rendre compte de cette valeur que si l'effet structural n'existait pas, c'est-à-dire si une molécule d'UF₆ n'était entourée que par d'autres molécules d'UF₆, autrement dit s'il existait de gros agrégats d'UF₆. Mais ceci est exclu pour deux raisons :

- . la solution serait alors fortement inhomogène, ce qui conduirait à une relaxation non exponentielle dans le domaine où la contribution des UF₆ à la relaxation est prépondérante, ce qui n'a pas été observé ;
- . on ne voit pas pourquoi, dans de tels agrégats d'UF₆, la mobilité des molécules serait accrue de façon si considérable puisque l'environnement d'une molécule serait alors le même que dans un cristallite d'UF₆ pur.

Si l'on exclut totalement cet effet dynamique il faut, pour rendre compte de la largeur de raie expérimentale, que le nombre moyen de premiers voisins UF_6 d'une molécule UF_6 soit inférieur à deux, ce qui correspondrait au cas où les UF_6 se regrouperaient par paquets de trois, en triangle.

Si l'on peut donc rendre compte des largeurs de raie observées, en supposant la solution parfaitement homogène, et le modèle de mouvement des UF_6 identique dans la solution et dans UF_6 pur, on ne peut pas exclure de légers écarts à cette homogénéité (formation de petits paquets de trois ou quatre molécules) mais il faut alors que le mouvement des UF_6 soit plus "isotrope" dans la solution que dans UF_6 pur. La formation de gros aggrégats d' UF_6 (une dizaine de molécules d' UF_6) est de toute façon exclue.

B - Solution riche en UF_6

Dans la solution riche en UF_6 , $(\text{MoF}_6)_2 - (\text{UF}_6)_{98}$ la largeur de la raie d'absorption rétrécie par le mouvement ($M_2 = 0.4 \pm 0.1 \text{ G}^2$) est bien plus faible que dans MoF_6 pur ($M_2 = 1.14 \pm 0.1 \text{ G}^2$).

Les deux contributions à l'effet structural jouent dans le même sens (réduction du second moment de la raie des MoF_6 quand le nombre des premiers voisins identiques diminue). Quant à l'effet dynamique, il ne peut pas réduire encore la largeur de raie puisque la réorientation des MoF_6 est déjà "isotrope" dans MoF_6 pur. En supposant la solution homogène (nombre moyen de premiers voisins identiques $0.02 \times 12 = 0.24$), le second moment calculé est alors de 0.5 G^2 , en accord avec la valeur expérimentale. Dans cette solution cristallisée par trempage rapide du liquide à 77°K les MoF_6 ne forment donc pas de paquets.

II.3 - MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LA PHASE A BASSE SYMETRIE

SF_6 , SeF_6 et TeF_6

Nous avons fait quelques mesures exploratoires, dans SF_6 et SeF_6 à basse température, des temps de relaxation T_Z et T_D ainsi que des formes de précession libre. Ces expériences confirment et complètent les résultats obtenus antérieurement par l'étude des spectres d'absorption par MICHEL [17, 18] ou celle du temps de relaxation T_Z par BLINC^Y et al. [43]. Nous indiquerons brièvement ce que l'on peut en déduire sur les mouvements moléculaires.

Les études des spectres d'absorption ont montré que juste au-dessous de la transition solide - solide, les molécules sont encore toutes en réorientation "isotrope" rapide ($\tau \ll 10^{-5} \text{ sec}$). Ce mouvement tend à se figer quand on abaisse la température ; dans SF_6 , l'analyse en deux composantes, l'une large, l'autre encore rétrécie par le mouvement, de la raie obtenue aux plus basses températures (-196°C) montre qu'il existe deux types de molécules dont les vitesses de réorientation diffèrent par un facteur assez grand (supérieur à 10).

L'étude des formes de précession libre révèle dans SeF_6 l'existence de deux types de mouvements de vitesses différentes, comme dans SF_6 . L'existence de ces deux types de

mouvements est d'ailleurs confirmée par deux minima du T_Z . Une estimation rapide des résultats tant des études de forme de raie que de relaxation fournit les valeurs suivantes pour les temps de corrélation du mouvement de réorientation à la température de transition solide - solide :

	Mouvement lent		Mouvement rapide	
	τ (sec)	ΔH (eV)	τ (sec)	ΔH (eV)
SF_6	5×10^{-7}	?	5×10^{-9}	?
SeF_6	6×10^{-8}	0.18	4×10^{-10}	0.12
TeF_6	5×10^{-8}	0.29	(a)	(a)

(a) dans TeF_6 , on a mis en évidence qu'un type de mouvement

Ces valeurs sont données à titre indicatif et restent sujettes à caution, n'étant le résultat que d'expériences exploratoires.

Il n'en reste pas moins certain que :

- la transition solide - solide se traduit par une discontinuité très nette du T_Z et du T_D ce qui indique un ralentissement brusque des mouvements de réorientation (et détermine la température de cette transition solide - solide

$T_t = -144 \pm 2^\circ C$ dans SeF_6) ;

- les seconds moments ne présentent alors aucune variation ce qui montre que les mouvements restent relativement rapides ($\tau < 10^{-5}$ sec).

Si l'existence dans SF_6 et SeF_6 de deux types de mouvements de vitesses différentes est hors de doute, l'origine de ce phénomène est discutée. On a proposé des réorientations soit autour des axes C_2 , soit autour des axes C_4 des molécules [43] ou encore la persistance à basse température de domaines de phase cubique "surfondue" [17, 18]. L'explication la plus plausible [17, 18] attribue plutôt cette différence de mobilité à la présence de nombreux défauts qui se formeraient au moment de la transition solide - solide, comme dans les hexafluorophosphates alcalins [65]. Une telle "hétérogénéité" dans les mouvements moléculaires a, en effet, déjà été remarquée par RMN dans les composés $NaPF_6$, KPF_6 etc. [65] et aussi dans CF_4 [59, 66]. Ce phénomène assez original pourrait justifier de reprendre avec soin les études sur les hexafluorures de métalloïdes. Il serait en particulier important de regarder dans quelle mesure la relaxation est exponentielle, c'est-à-dire s'il existe une ou plusieurs températures de spin, ce qui permettrait de connaître comment sont répartis, dans le réseau, les centres de mouvements.

Il serait aussi précieux de posséder la structure cristallographique de cette phase à basse symétrie.

CHAPITRE III

MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES HEXAFLUORURES EN PHASE PLASTIQUE

Les cristaux moléculaires composés de molécules globulaires présentent à haute température avant la fusion une phase cristalline de symétrie cubique, dite "phase plastique" [1,2]. Dans ce type de phase, le cristal se déforme très facilement sous l'effet des contraintes mécaniques [75, 77]. La phase ordonnée que l'on trouve à plus basse température a des propriétés mécaniques semblables à celles de la plupart des cristaux moléculaires usuels.

La transition solide - solide qui fait passer d'un type de phase à l'autre s'accompagne d'une augmentation sensible de volume et donc d'une diminution notable des barrières qui s'opposent aux mouvements des molécules.

L'entropie de transition ΔS_t est généralement importante ($\Delta S_t \geq 5$ u.e.) et supérieure à l'entropie de fusion ΔS_f , ce qui a conduit à penser que le désordre d'orientation qui existe en phase liquide est déjà presque entièrement libéré à la transition solide-solide, mais que l'ordre de position est maintenu jusqu'à la fusion. Le désordre caractéristique du liquide s'établit ainsi en deux temps : le désordre orientationnel apparaît à la transition solide - solide, le désordre de position à la fusion.

On peut rendre compte de l'entropie de transition en supposant qu'une molécule prend successivement dans la phase cubique un certain nombre Q d'orientations différentes mais énergétiquement équivalentes [73]; on aurait alors

$$\Delta S_t = R \ln Q$$

Cette relation conduit souvent à des valeurs trop faibles pour l'entropie de transition. En reprenant la théorie de la fusion de POPLÉ et KARATZ [5] et en tenant compte de la possibilité pour les molécules de prendre ainsi Q orientations équivalentes, AMZEL et BECKA [4] ont pu obtenir par le calcul des valeurs correctes pour les entropies de transition solide - solide ainsi que pour la plupart des constantes thermodynamiques caractérisant les cristaux plastiques.

Etant donnée la haute symétrie des molécules des hexafluorures, on peut s'attendre à observer une phase plastique avant la fusion. Ils présentent tous, à l'exception des hexafluorures d'actinides une transition solide-solide. La phase haute température est cubique et l'entropie de transition est élevée ($\Delta S_t = 7.412$ u.e. pour MoF_6), plus importante que l'entropie de fusion ($\Delta S_f = 3.557$ u.e. pour MoF_6). On est donc bien en présence d'une phase

plastique [8, 80, 81]. Dans cette série de composés homologues que sont les hexafluorures, on constate d'ailleurs que l'étendue de la phase plastique (que l'on caractérise par le rapport T_f/T_t des températures de fusion et de transition solide - solide) varie en sens contraire de l'écart à la forme sphérique (Figure 19), devenant nulle pour UF_6 et les hexafluorures d'actinides, les molécules les moins "sphériques". (Les molécules d'hexafluorures étant d'autant plus sphériques que la distance atome central - fluor est plus courte).

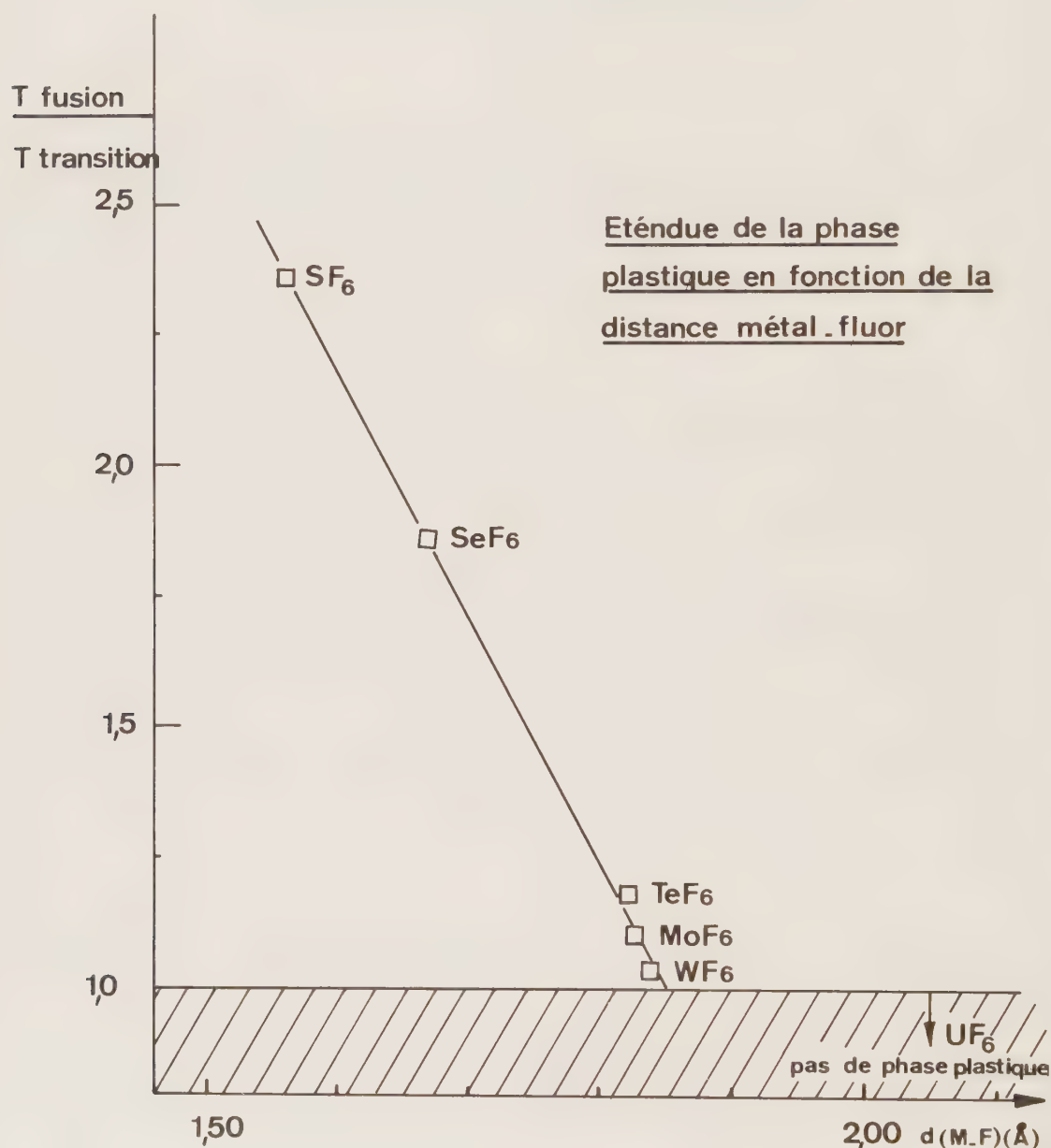


Figure 19 - Etendue de la phase plastique des hexafluorures en fonction de la distance métal-fluor qui donne une mesure de l'écart de la molécule par rapport à la forme sphérique.

III.1 - MOUVEMENTS MOLECULAIRES ET RELAXATION NUCLEAIRE DANS LES HEXAFLUORURES PURS.

III.11. Résultats expérimentaux - Le mouvement de translation

Dans les hexafluorures en phase plastique, la raie du ^{19}F est étroite et lorentzienne ; seul un mouvement de translation peut ainsi annuler les interactions dipolaires intermoléculaires. Les caractéristiques de ce mouvement pourront être déduites des valeurs du temps de relaxation longitudinale T_1 et du temps de relaxation transversale T_2 qui est d'ailleurs la mesure de la largeur de raie.

a) Etude de la relaxation transversale et longitudinale en fonction de la fréquence dans MoF_6 et WF_6 [48, 70]

Dans MoF_6 et WF_6 polycristallins, ces temps de relaxation ont été mesurés à plusieurs fréquences comprises entre 2 et 56.4 MHz. On trouvera les résultats des mesures sur les figures 20 et 21 ; les méthodes expérimentales utilisées ont été indiquées dans l'appendice A.

Le temps de relaxation T_2 est indépendant de la fréquence et décroît quand la température diminue ; le temps de relaxation T_1 dépend au contraire fortement de la fréquence et varie avec la température en sens inverse du T_2 .

On peut interpréter quantitativement ces résultats par le modèle de TORREY [67] pour la relaxation due à la diffusion *. Les valeurs de T_1 et de T_2 calculées par cette théorie ont été portées en traits pleins sur les figures 20 et 21.

Comme les rotations des molécules sont plus rapides que leur mouvement de translation, on a considéré que les six atomes de fluor étaient situés en moyenne au centre de la molécule.

L'accord avec les résultats expérimentaux est bon dans MoF_6 pour le T_2 et pour le T_1 aux basses fréquences. Aux hautes fréquences les temps de relaxation T_1 ne varient plus aussi vite que le prévoit la théorie : le T_1 ne change presque pas entre 30 et 56.4 MHz. La relaxation longitudinale est alors dominée par un autre mécanisme qui est indépendant de la fréquence. Si l'on ajoute une telle contribution (ligne en traits mixtes sur

(*) Nous avons préféré ce calcul, qui donne les temps de relaxation T_1 et T_2 pour toutes les valeurs du temps de corrélation, y compris la zone du minimum du T_1 , à celui de EISENSTADT et REDFIELD [68], effectué dans les limites $\omega_0 \tau \gg 1$ ou $\omega_0 \tau \ll 1$ fournissant d'ailleurs alors des résultats peu différents du modèle de TORREY ; de plus les calculs de EISENSTADT avaient surtout pour objet d'obtenir T_1 et T_2 en fonction des orientations du cristal dans le champ magnétique, et non plus en moyenne sur ces orientations comme TORREY. Nos échantillons étant polycristallins, et le minimum du T_1 apparaissant aux basses fréquences, il était préférable d'utiliser les résultats de TORREY.

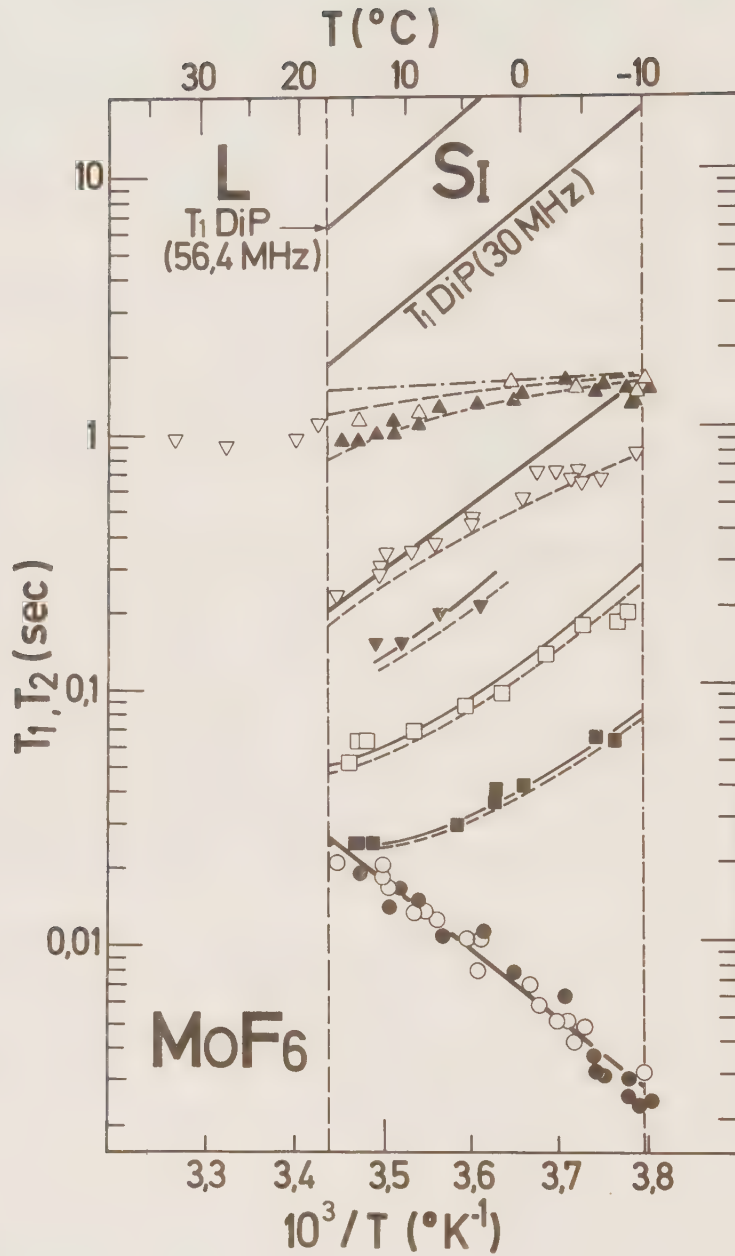


Figure 20 - Temps de relaxation T_1 et T_2 dans MoF_6 cubique :

Expérience : T_1 : (Δ , 56.4 Mhz) ; ($\blacktriangle$, 30 Mhz) ; (∇ , 9.3 Mhz) ;

($\blacktriangledown$, 6.3 Mhz) ; ($\square$, 3.85 Mhz) ; ($\blacksquare$, 2 Mhz).

T_2 : ($\bullet$, 30 Mhz) ; ($\circ$, 10 Mhz)

Calcul : ——— interaction dipolaire seule ; - - - - - interaction spin-rotation ; - . - . - . - somme de ces deux contributions.

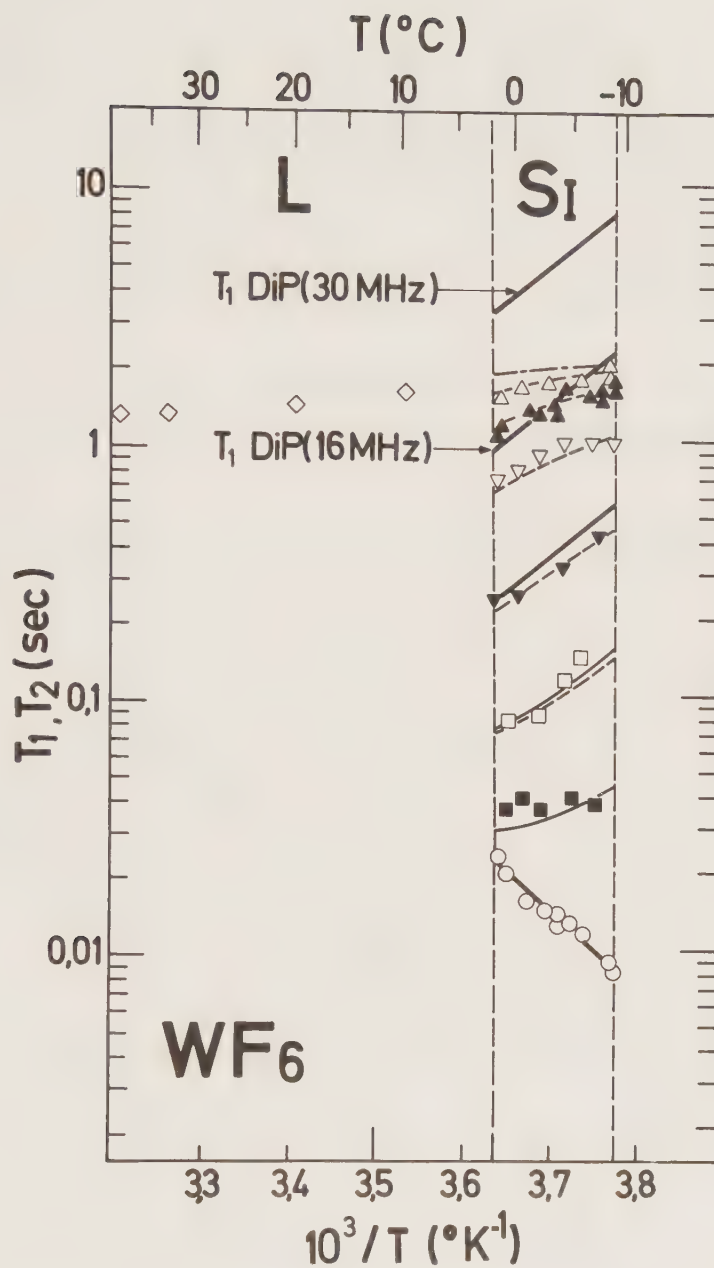


Figure 21 - Temps de relaxation T_1 et T_2 dans WF_6 cubique.

Expérience : T_1 : (Δ , 56.4 Mhz); ($\blacktriangle$, 30 Mhz); (∇ , 16 Mhz); ($\diamond$, 9.3 Mhz)

(∇ , 8 Mhz); ($\square$, 4 Mhz); ($\blacksquare$, 2 Mhz)

T_2 : ($\circ$, 30 Mhz)

Calcul : ——— interaction dipolaire seule; -.-.-.- interaction spin-rotation;
 -.-.-.-.- somme de ces deux contributions.

les figures 20 et 21), à celle du mouvement de translation, on obtient un excellent accord avec les résultats expérimentaux, à toutes les fréquences (lignes en tirets).

Pour WF_6 , il en est de même, mais il existe un décalage systématique entre les vitesses de relaxation calculées et les valeurs expérimentales. Les raisons de cette différence peuvent être le manque de précision des mesures dû à l'exiguïté du domaine d'existence de la phase plastique ou à des phénomènes d'hystérésis ; il est aussi possible que le modèle de TORREY ne décrive pas exactement le mouvement réel ; on obtient un bon agrément si l'on augmente la maille du cristal de 3 % (ce qui est beaucoup trop comparé aux erreurs de détermination de la maille par diffraction de rayons X); on a pourtant tenu compte d'une telle correction dans les courbes en trait plein pour WF_6 sur la figure 21.

On discutera plus loin de l'interprétation du mécanisme de relaxation indépendant de la fréquence.

Les paramètres du mouvement de translation sont portés dans le tableau 6 et sur la figure 22; les enthalpies d'activation valent environ 0,55 eV pour MoF_6 et WF_6 .

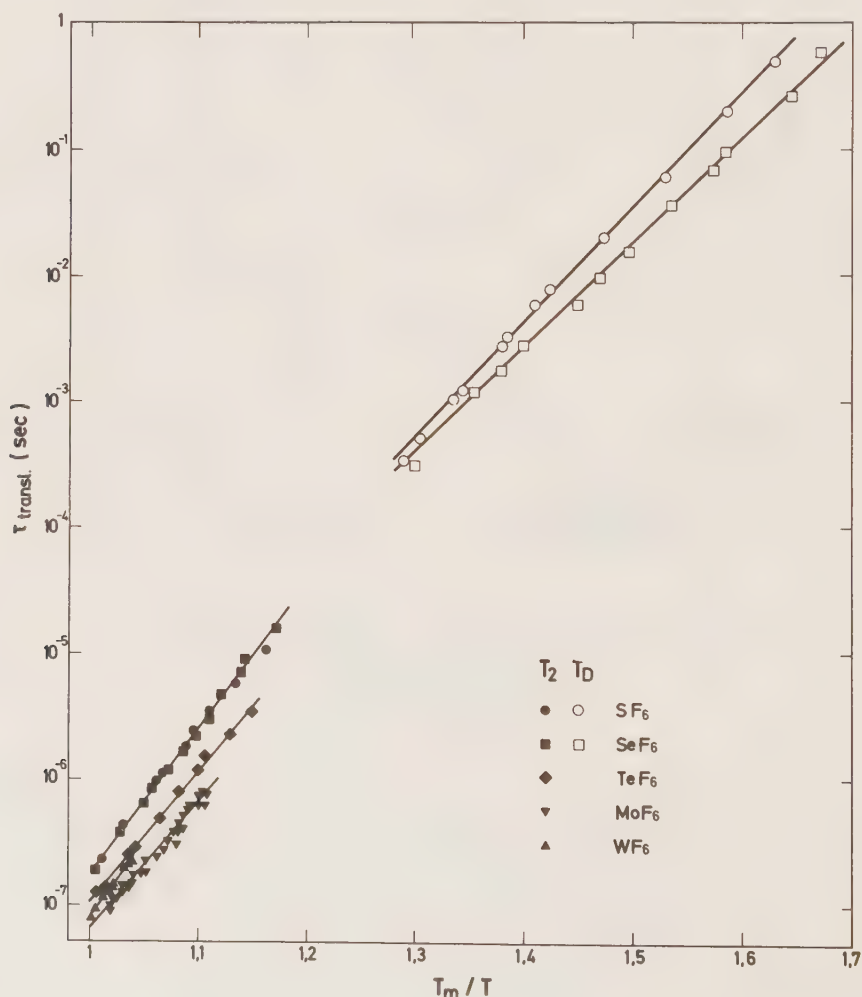


Figure 22 - Temps de corrélation du mouvement de diffusion dans les hexafluorures en phase cubique déduits des mesures de T_2 ou de T_D , en fonction de la température inverse réduite T_{Fusion}/T .

	τ (sec) à la fusion	ΔH_D haute température	ΔH_D basse température	τ (sec) à la transition solide-solide
SF ₆	1.75×10^{-7}	} 0.55 eV	} 0.39 eV	1.4×10^6
SeF ₆	1.75×10^{-7}			12
TeF ₆	10^{-7}			1×10^{-5}
MoF ₆	0.7×10^{-7}			9×10^{-7}
WF ₆	0.8×10^{-7}			3.3×10^{-7}

Tableau 6

Paramètres du mouvement de translation dans les hexafluorures en phase cubique

b) Etude de la relaxation dans SF₆, SeF₆ et TeF₆ [115] - Mouvements de translation lents.

Les phases plastiques de MoF₆ et WF₆ ayant un domaine d'existence assez étroit, il n'est pas possible d'étudier le mouvement de translation loin de la température de fusion. Dans SF₆ et SeF₆, la phase cubique s'étend sur plus de 100°K; aussi sera-t-il possible dans ces composés d'étudier le mouvement de translation plus loin de la zone précédant immédiatement la température de fusion, zone où l'on s'attend à trouver des phénomènes coopératifs assez complexes.

On trouvera les résultats des mesures des temps de relaxation sur les figures 23, 24 et 26. Comme pour MoF₆ et WF₆, on a mesuré les temps de relaxation T_1 et T_2 à 10 MHz. Dans SF₆ et SeF₆ à basse température, le mouvement devient suffisamment lent pour ne plus affecter la largeur de raie. Les interactions dipolaires intermoléculaires subsistantes permettent alors le rétablissement de températures de spin à une vitesse plus grande que la fréquence moyenne des sauts de translation. Le mouvement de translation peut alors être étudié par ses effets sur le temps de relaxation de l'énergie dipolaire.

Comme pour MoF₆ et WF₆, au voisinage du point de fusion c'est le rétrécissement de la raie de résonance dont la mesure est fournie par le T_2 qui met en évidence le mouvement de translation. Les paramètres de ce mouvement peuvent ici aussi se déduire de la valeur du T_2 (tableau 6).

Dans SF₆ et SeF₆, à plus basse température, c'est l'analyse de la valeur du temps de relaxation de l'énergie dipolaire par la théorie de SLICHTER et AILION [35] (formule 1.19) qui va renseigner sur la vitesse du mouvement. Dans l'hypothèse où la diffusion a lieu par déplacement de lacunes, on trouve les valeurs figurant au tableau 6. Le choix d'un autre modèle de mouvement de diffusion changerait un peu (par un facteur de l'ordre de 1.5 au maximum) les valeurs de τ [36], mais ne modifierait pas l'enthalpie d'activation.

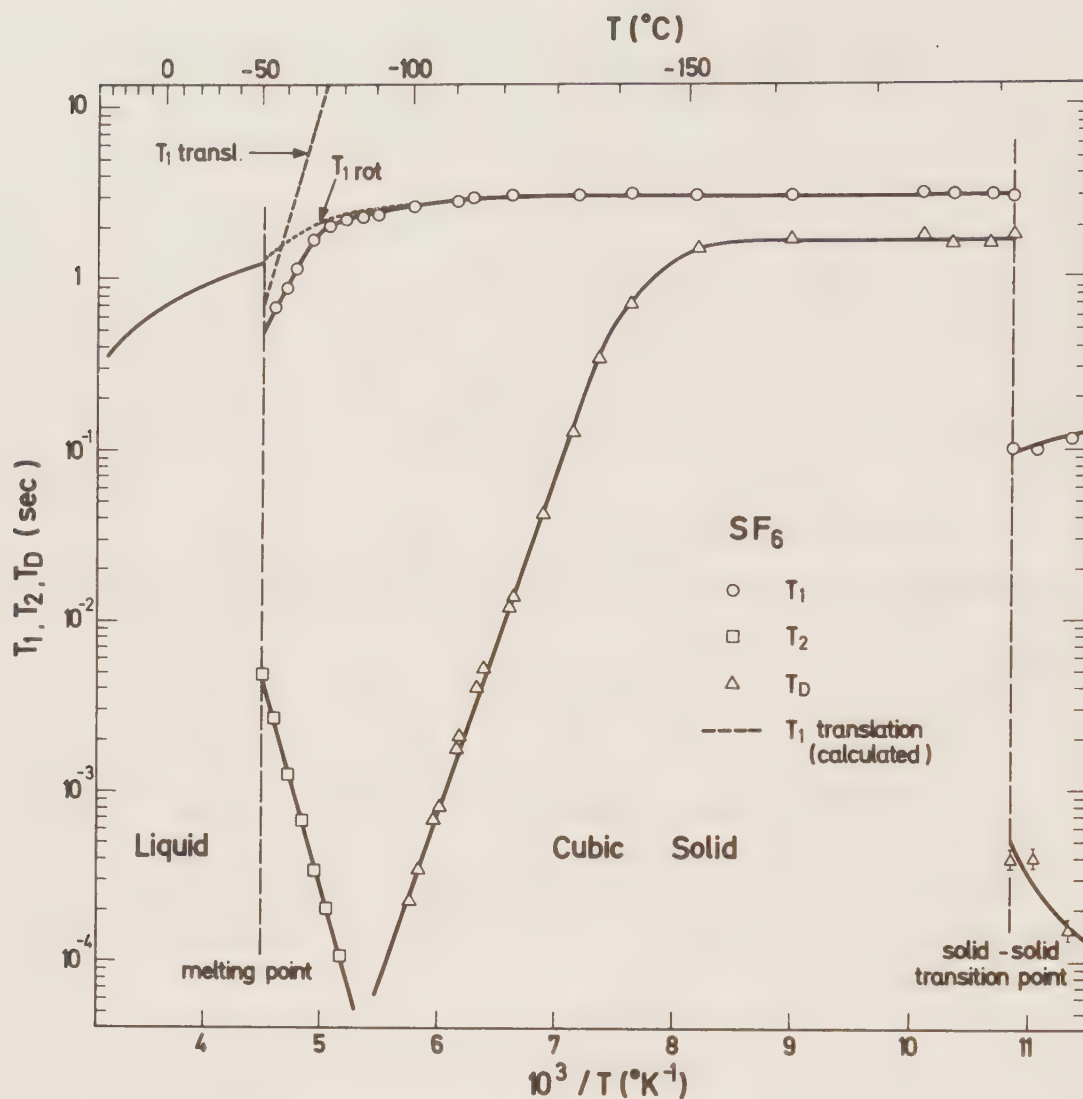


Figure 23 - Temps de relaxation T_1 , T_2 , T_D mesurés dans SF_6 à 10 Mhz.

De la valeur du T_2 on a déduit celle de la contribution $T_{1\text{Trans}}$ de la translation au T_1 et, par différence avec la valeur expérimentale, la contribution $T_{1\text{ROT}}$ des mouvements de réorientation.

c) Le mouvement de translation - Discussion.

Le temps caractéristique τ du mouvement de diffusion mesuré dans SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , MoF_6 et WF_6 a été porté sur la figure 22 en fonction de la température réduite inverse

$$T_f / T$$

où T_f est la température de fusion.

Il est clair que la variation thermique n'est pas la même à haute et à basse température dans SF_6 et SeF_6 . Avant de discuter cet effet, il faut aussi remarquer que si l'on extrapole les points obtenus à haute température par la mesure du T_2 ou à basse tem-

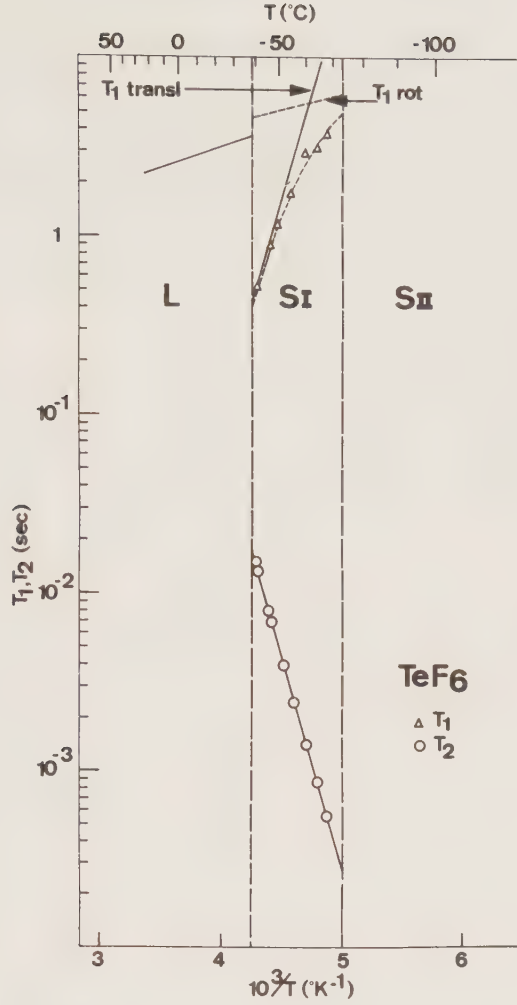


Figure 24 - T_1 et T_2 mesurés dans TeF_6

pérature par la mesure du T_D , on observe un léger décalage. Ce décalage a déjà été observé par plusieurs auteurs [35, 61] et est probablement dû à des imperfections dans les théories; en particulier, les calculs de τ négligent les corrélations entre les mouvements des spins voisins. De toute façon, ces imperfections ne modifient pas les enthalpies d'activation, sur lesquelles est fondée la discussion qui suit.

Pour comparer ces résultats aux mesures des coefficients de diffusion effectués sur les gaz rares ou d'autres cristaux moléculaires, on peut définir un coefficient de diffusion macroscopique

$$D = l^2 / 6\tau \quad (3.3)$$

où l est la distance qui sépare deux sites voisins.

A basse température ($T_f/T > 1.3$) la diffusion est décrite par la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp (\Delta H_D / RT) \quad (3.4)$$

$$D = 0.5 \begin{matrix} +0.5 \\ -0.2 \end{matrix} \exp (9. \pm 0.2 \text{ (kcal/mole)} / RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ pour SF}_6 \quad (3.5a)$$

et

$$D = 0.1 \begin{matrix} +0.1 \\ -0.05 \end{matrix} \exp (9. \pm 0.2 \text{ (kcal/mole)} / RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ pour SeF}_6 \quad (3.5b)$$

A haute température ($T_f / T < 1.3$), au-dessous du point de fusion, les enthalpies d'activation sont légèrement plus élevées qu'à basse température (tableau 6) tandis que les facteurs préexponentiels varient de 10 à 500 $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ pour les cinq composés étudiés.

Si la diffusion des molécules est due au déplacement de lacunes isolées, un modèle simple fournit l'expression du coefficient de diffusion [83] :

$$D = l^2 \nu \exp [(\Delta S_f + \Delta S_m) / R] \exp [(\Delta H_f + \Delta H_m) / RT] \quad (3.6)$$

où ν est la fréquence de vibration de la molécule dans son site ; et où ΔS_f , ΔH_f , ΔS_m et ΔH_m sont respectivement les entropies et les enthalpies de formation (f) ou de déplacement (m) des lacunes.

L'évaluation théorique ou la détermination expérimentale de ces paramètres de formation et de migration des lacunes ont fait l'objet de plusieurs travaux dans le cas des métaux [83] puis dans celui des gaz rares [84, 88, 97] ; une revue critique [87] montre la difficulté que l'on a actuellement pour définir avec certitude le mécanisme de diffusion (déplacement de lacunes ou de bilacunes ?) dans les gaz rares solides ; soulignant en particulier comme il est difficile de déterminer avec précision les paramètres de formation et de migration des lacunes dans les gaz rares solides. Cela permet de rester prudent pour accepter comme définitives les déterminations récentes de l'énergie et de l'entropie de formation de lacunes dans quelques cristaux organiques [85] composés de molécules polyatomiques.

Il reste cependant généralement admis que, dans les cristaux moléculaires comme dans les gaz rares, la diffusion est due au déplacement de lacunes isolées [82]. On compare alors ΔH_D à l'enthalpie de sublimation ΔH_S :

$$1 \leq \frac{\Delta H_D}{\Delta H_S} \leq 2$$

Nous avons ici $\Delta H_D / \Delta H_S = 1.6$ et 1.5 respectivement pour SF_6 et SeF_6 .

Mais la fusion, comme la sublimation, dépend des forces de cohésion du réseau, d'où la tentative de chercher aussi des relations empiriques comme celles de VAL LIEMPT [93]

$$\Delta H_D = C_1 T_F$$

ou celle de NATCHRIEB et HANDLER [92]

$$\Delta H_D = C_2 L_F$$

liant ΔH_D à l'enthalpie L_F et la température T_F de fusion, où C_1 et C_2 sont des constantes indépendantes du matériau. Si pour les métaux, de telles relations sont valables à quelques

exceptions près, il n'en est pas de même pour les composés moléculaires : les entropies de fusion varient de 1.5 à 5 u.e. pour les cristaux plastiques et atteignent 8 à 15 u.e. pour des molécules comme UF_6 ou C_6H_6 si bien que les relations (3.8) et (3.9) ne peuvent pas être vérifiées simultanément avec les mêmes constantes C_1 et C_2 pour tous les composés moléculaires. Comme on le constate sur le tableau 7 ces relations ne sont d'aucun secours pour prévoir a priori ΔH_D et les vitesses de mouvements dans les cristaux plastiques. Les potentiels cristallins ne remplissent en effet pas les conditions [98] qui permettent d'établir des sortes de "lois d'états correspondants" comme les relations (3.8) et (3.9).

	C_1 (cal/mole/°K)	C_2
Métaux	32 [93]	16.5 [92]
cristaux plastiques cités par SUGA et al. [94] ; CF_4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, $\text{C}_2(\text{CH}_3)_6$	$14.7 < C_1 < 38$	$10.5 < C_2 < 17.4$
MoF_6	23	13
WF_6	22	12.4
SF_6^* $\left\{ \begin{array}{l} T_F/T < 1.3 \\ T_F/T > 1.3 \end{array} \right.$	17.6	10.6
	25	7.5

Tableau 7

Coefficients de relations (3.8) et (3.9) pour les cristaux plastiques

* L'entropie de fusion de SF_6 5.4 u.e. [22] semble élevée pour un cristal plastique ; cette détermination ancienne serait peut être à reprendre : une valeur de 3.5 u.e. voisine de celle du Krypton (3.38 u.e.) ou des autres hexafluorures (~ 3.56 u.e. pour MoF_6 et WF_6) serait plausible ; elle conduirait à $C_2 = 11.6$ et 16.4, plus en accord avec les valeurs obtenues pour les autres cristaux plastiques.

Une autre relation entre ΔH_D et la température de Debye θ_D du cristal a bien encore été proposée [95, 96] :

$$\Delta H_D = K (0.97 \cdot 10^{-6}) M l^2 \theta_D^2 \quad (3.10)$$

(où K est une constante et M la masse moléculaire) que l'on peut démontrer dans le modèle de Debye en utilisant les théories "dynamiques" de la diffusion [97] et à condition que le potentiel cristallin du groupe de solides considérés satisfasse aux conditions nécessaires pour qu'une loi des états correspondants puisse exister [98]. Cette relation vérifiée avec $K = 1$ pour les métaux c.f.c. [96] et avec $K = 0.75$ pour les gaz rares [95] a été appliquée à d'autres cristaux moléculaires [95]. Malheureusement, la température de Debye n'est

déterminée que pour peu de cristaux plastiques et si l'on tente de l'obtenir par la loi de LINDEMANN [99]

$$T_F = K' (3.76 \times 10^{-5}) M V_M^{2/3} \theta_D^2 \quad (^{\circ}\text{K}) \quad (3.11)$$

(où V_M est le volume moléculaire, T_F la température de fusion et K' une constante), on retrouve la relation empirique (3.8) de VAN LIEMPT entre ΔH_D et T_F . Ce n'est pas très surprenant car la loi de LINDEMANN est établie par un modèle très proche des théories "dynamiques" de la diffusion, en considérant que la fusion est due à une instabilité du réseau qui apparaît quand les vibrations atomiques atteignent une certaine amplitude.

Le facteur préexponentiel D_0 est aussi difficile à estimer. Des considérations théoriques ont donné $\Delta S_f + \Delta S_m \sim 7 R$ dans l'argon de structure c.f.c. [84] et $\sim R$ dans les métaux de même structure [83]. Il est bien sûr difficile d'utiliser ces résultats, car dans notre cas, les entropies peuvent être différentes, pour une structure cubique centrée et des molécules polyatomiques, où, en particulier, la contribution à l'entropie des modes de libration n'est pas négligeable.

La taille des molécules et leur écart par rapport à la symétrie sphérique peuvent avoir des effets considérables sur les "entropies" : on peut le voir d'après les valeurs de D_0 qui est de l'ordre de [82] :

$1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	pour les gaz rares
$10^5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	pour l'adamantane
$10^7 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	pour le cyclohexane
$10^{10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	pour le benzène

En effet la fréquence ν peut être assimilée avec une bonne approximation à la fréquence de Debye ν_D des modes externes qui varie peu d'un composé à l'autre ($10^{12} \leq \nu_D \leq 3.10^{12}$) il en est de même pour la distance de saut l (4.95 Å dans SF_6 , 6.38 Å dans $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$); aussi la variation considérable du facteur préexponentiel doit être considérée comme due au terme "entropique".

La valeur de D_0 pour SF_6 et SeF_6 à basse température rapprocherait ces molécules des gaz rares ; cette conclusion est sans doute d'autant meilleure que la distance M-F devient plus courte, diminuant ainsi la partie anisotrope du potentiel intermoléculaire.

En fait, comme pour les réorientations (Chapitre II, paragraphe 2.3), l'enthalpie d'activation $\Delta H_f + \Delta H_m$ dépend de la température. Ainsi un calcul théorique [97] prévoit pour l'argon $\Delta H_f + \Delta H_m = 4080 - 13.2 T$ cal/mole. Il n'est donc pas vraiment possible de comparer les formules (3.4) et (3.6) pour les cristaux moléculaires contrairement au cas des métaux pour lesquels le coefficient de dilatation et la variation thermique de l'enthalpie d'activation sont bien plus faibles que pour les cristaux moléculaires.

Si l'on porte sur un diagramme analogue à celui de la figure 22, $\log_{10} \tau$ en fonction de T_F/T (figure 25) pour tous les cristaux plastiques où le temps de corrélation de diffusion a été déterminé avec suffisamment de précision par relaxation nucléaire, on constate que pour tous ces composés (à l'exception de P_4), on a :

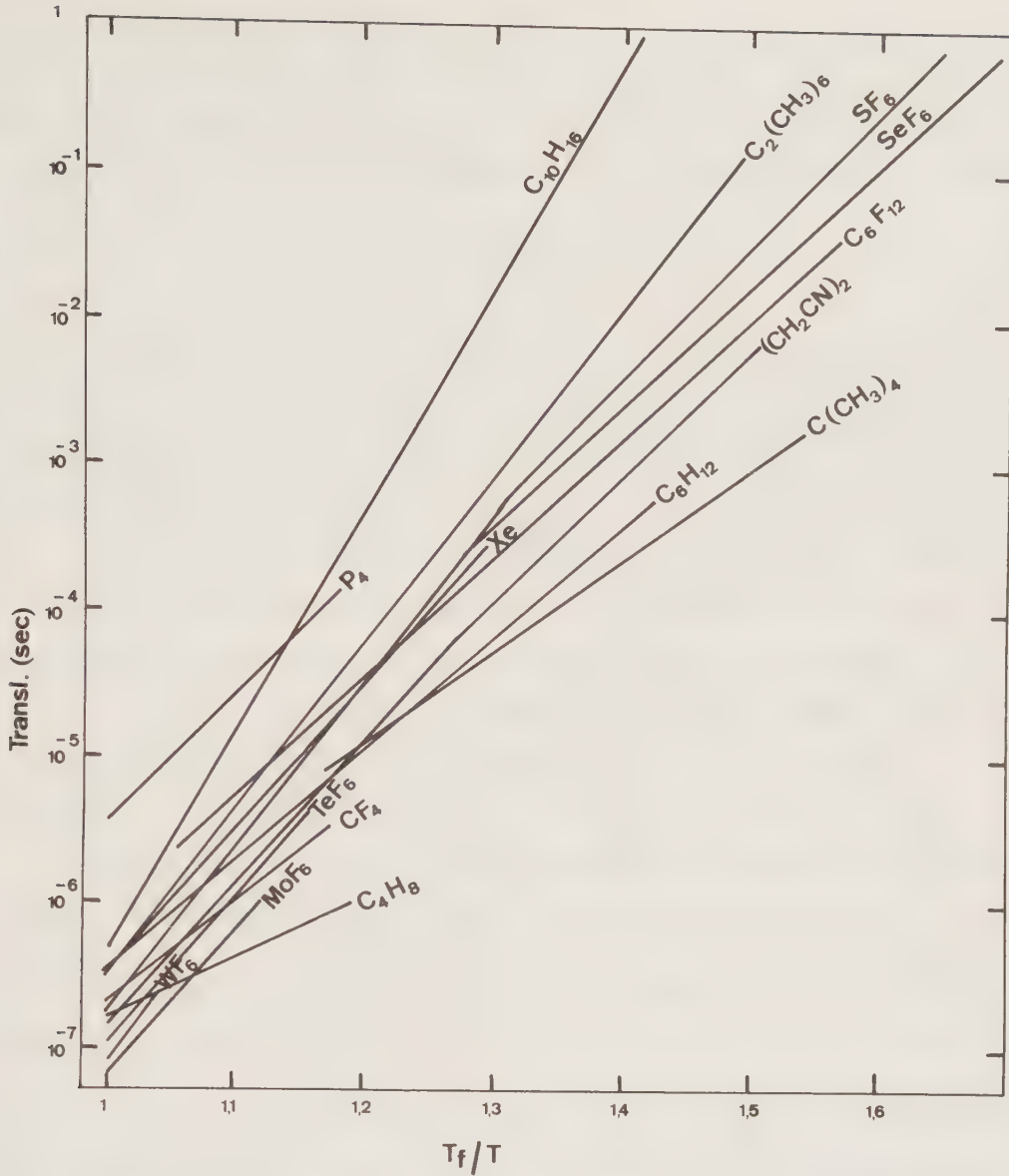


Figure 25 - Temps de corrélation du mouvement de diffusion dans les composés globulaires en phase plastique déduit des mesures de relaxation en RMN en fonction de la température inverse réduite T_F/T (T_F étant la température de fusion).

$$0.7 \times 10^{-7} \text{ sec} < \tau (T_F) < 8 \times 10^{-7} \text{ sec} \quad (3.12)$$

Ceci peut encore s'exprimer sous la forme d'une relation donnant la valeur que prend l'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.13)$$

à la température de fusion T_m . En combinant les relations (3.3), (3.6) et (3.13), et en prenant $\log_{10} v_D = 12.235 \pm 0.235$ c'est-à-dire $50^\circ\text{K} < \theta_D < 150^\circ\text{K}$ pour les cristaux plastiques, il vient :

$$\Delta G (T_F) / T_F = 28.2 \pm 3.4 \text{ cal/mole/}^\circ\text{K} \quad (3.14)$$

Cette relation (3.13) avait déjà été proposée par GIBBS pour les métaux cubiques [100]. Sa

signification serait que la fusion intervient quand une fraction donnée des sites cristallins est occupée par des lacunes, ceci si l'on suppose que le rapport des énergies libres ΔG_f et ΔG_m de formation et de migration des défauts est constant. Une autre relation empirique de forme assez similaire a été proposée récemment par BAUGNMAN et TURNBULL [85] :

$$\Delta H_D / T_F - A \Delta S = B \quad (3.15)$$

avec $A = 1.17$.

Cette formule a l'avantage d'être valable pour un certain nombre de cristaux plastiques, mais aussi pour des molécules qui ne présentent pas de phase plastique comme l'anthracène, le naphthalène, le benzène... On peut seulement se demander quelle est la signification physique du coefficient A, mais surtout si l'on doit chercher une relation unique pour des cristaux formés de molécules globulaires ou de molécules aromatiques plates.

De toute cette discussion on peut surtout retenir que :

- . le temps moyen de saut de translation à la température de fusion est presque le même pour tous les composés globulaires.
- . la valeur du facteur préexponentiel tend à classer les hexafluorures, (surtout SF_6 et SeF_6) avec les gaz rares, en ce qui concerne la diffusion.

Quant au mécanisme de diffusion, il est difficile de conclure. Si la diffusion a lieu par lacunes isolées, on l'observera certainement dans la région basse température, tandis que l'élévation de l'enthalpie d'activation pour $T_f/T \approx 1.3$ pourrait coïncider avec le moment où c'est le mouvement des bilacunes qui devient le processus le plus efficace pour la diffusion. Une telle augmentation de l'enthalpie d'activation de diffusion a d'ailleurs été aussi observée dans le succinonitrile en phase plastique pour $T_f/T \approx 1.3$ [86]; mais dans d'autres cristaux plastiques (triéthylènediamine, perfluorocyclohexane), l'enthalpie d'activation diminue au contraire, juste avant la fusion ($T_f/T = 1.06$ et 1.11) [77]; il pourrait s'agir alors de défauts plus importants et plus complexes (polylacunes avec forte relaxation, petites zones de "liquide" dans le cristal).

Si lorsque le mouvement de translation des molécules vu par RMN est dû au déplacement de lacunes isolées, on peut déduire des résultats de RMN un coefficient de diffusion macroscopique par la relation (3.3), cela n'a plus aucun sens quand la nature des défauts et du mouvement se complique davantage au voisinage de la fusion [76, 82]. C'est dans cette zone qu'il serait intéressant de mesurer le coefficient de diffusion macroscopique; mais les valeurs que l'on peut prévoir ($D \approx 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) jointes à la rapidité de la décroissance à l'aimantation transversale ($T_2 \approx 10 \text{ msec}$) font que ces expériences sont à la limite de ce qui est réalisable par RMN, même en utilisant des gradients pulsés [91].

III.1.2 Le mécanisme de relaxation indépendant de la fréquence - Mouvement de réorientation

La contribution à la relaxation T_{1ROT}^{-1} , indépendante de la fréquence que l'on a mis en évidence dans MoF_6 et WF_6 varie très peu avec la température : T_{1ROT} croît très

légèrement quand la température décroît.

On ne peut attribuer ce mécanisme à des impuretés paramagnétiques : les échantillons ont été soigneusement dégazés par microsublimation sous vide et les résultats sont les mêmes pour des échantillons différents ou pour des mesures effectuées à plusieurs mois d'intervalle sur le même échantillon.

Aussi doit-on l'attribuer au mouvement de réorientation des molécules. Trois interactions peuvent être modulées par ce mouvement de rotation : pour les deux premières interactions, l'interaction dipolaire magnétique et l'anisotropie du déplacement chimique, le temps de relaxation devrait croître avec la température, puisque l'on est dans une zone de mouvements rapides ($\omega_0 \tau_R \ll 1$). C'est le contraire qui est observé. De plus l'anisotropie du déplacement chimique devrait fournir, au moins aux hautes fréquences une dépendance en fréquence qui n'a pas été observée.

Il reste alors l'interaction spin - rotation qui peut être modulée par les variations de vitesse angulaire des molécules. C'est ce processus qui est efficace dans les hexafluorures liquides [7, 69]; on observe dans MoF_6 et WF_6 solides cubiques des $T_{1\text{ROT}}$ qui ont la même dépendance en température que dans les liquides avec un accroissement de 10 à 20 % seulement de la valeur du $T_{1\text{ROT}}$ à la solidification [70, 48].

Ceci suggère fortement que pour MoF_6 et WF_6 la relaxation par modulation de l'interaction spin - rotation est efficace dans la phase cubique comme dans le liquide.

Pour TeF_6 , SeF_6 et SF_6 solides cubiques, les mesures du temps de relaxation T_1 (figures 23, 24 et 26) n'ont été faites qu'à une seule fréquence (10 Mhz). Nous obtenons les mêmes valeurs que BLINČ et LAHAJNAR [43] sauf à basse température dans SF_6 , où nos valeurs de T_1 restent constantes jusqu'à la transition solide - solide au lieu de décroître légèrement à partir de -160°C .

On peut, comme dans MoF_6 et WF_6 calculer la contribution $T_{1\text{TRANS}}^{-1}$ du mouvement de translation à partir des valeurs du temps de relaxation transversal T_2 . A 10 Mhz cette contribution est importante. Par différence avec la vitesse de relaxation expérimentale, on obtient la vitesse de relaxation $T_{1\text{ROT}}^{-1}$ due à la réorientation. On trouvera les résultats de ce calcul sur les figures 23 à 25. On y a aussi porté les valeurs des T_1 dans SF_6 [69, 43], SeF_6 et TeF_6 [43] liquides où la relaxation est due à l'interaction spin - rotation. On constate que comme dans MoF_6 et WF_6 , le $T_{1\text{ROT}}$ garde en phase cubique, juste après la solidification, la même variation thermique que dans le liquide, sa valeur absolue augmentant un peu (10 % dans SF_6 , 50 % dans SeF_6 , 25 % dans TeF_6). Le même raisonnement que pour MoF_6 et WF_6 suggère que c'est l'interaction spin - rotation qui est efficace ici aussi.

Pourtant, l'existence d'un plateau extrêmement prolongé dans la zone basse température des phases cubiques de SF_6 et SeF_6 pose une question.

La mesure récente par DRIFFORD [71] des largeurs de la raie Raman ν_2 dans SeF_6 en phase liquide et solide cubique fournit une détermination du temps de corrélation de l'orientation des molécules. On peut utiliser ces valeurs pour calculer la vitesse de relaxation $T_{1\text{DIPROT}}$ due à la modulation de l'interaction dipolaire par le mouvement de

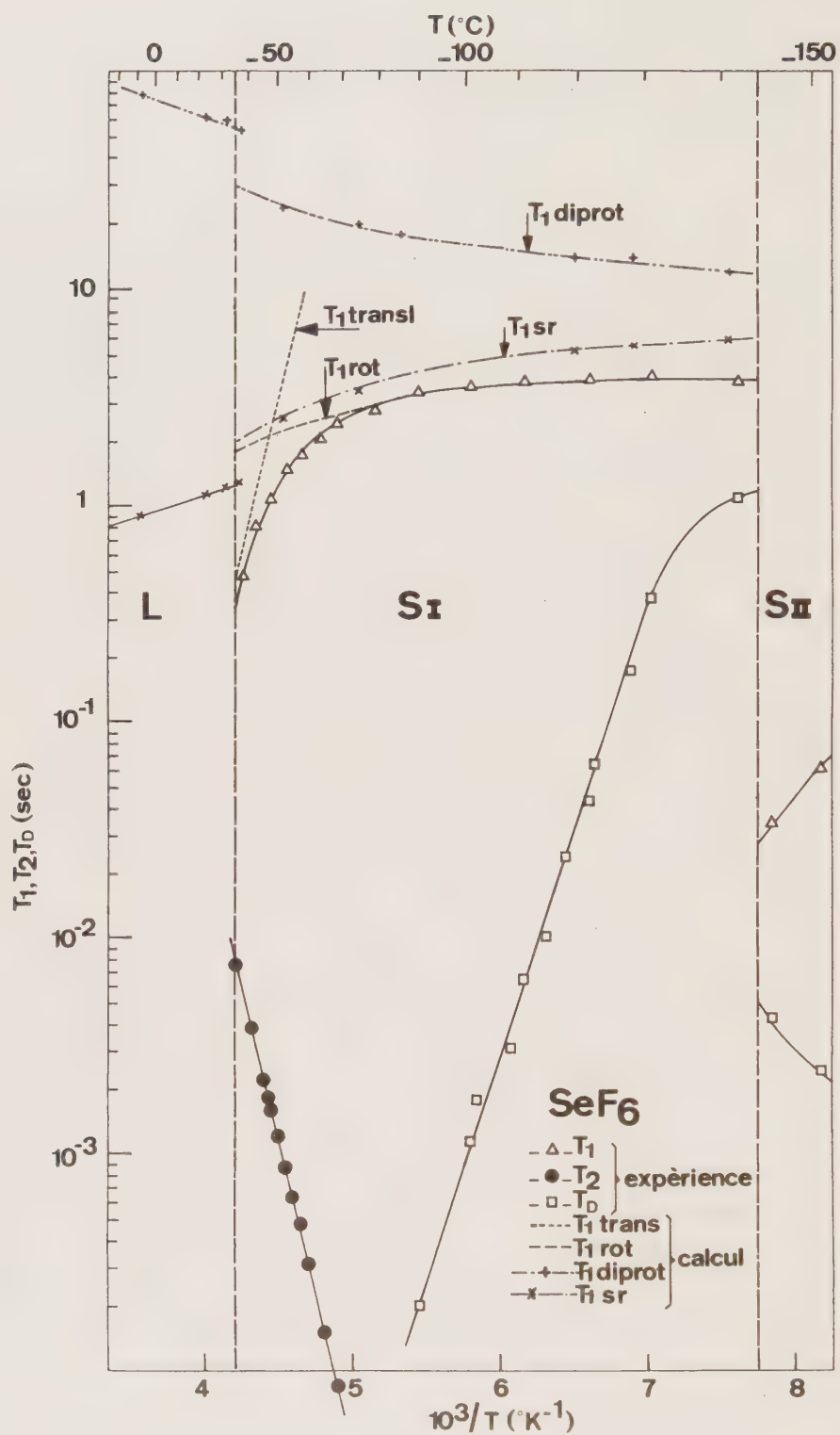


Figure 26 - Temps de relaxation T_1 , T_2 , T_D mesurés dans SeF_6 - $T_1 \text{ transl}$ et $T_1 \text{ rot}$ ont été déterminés comme pour SF_6 . La détermination de τ_R à partir des largeurs de raie Raman a permis de calculer le temps de relaxation d   à la modulation de l'interaction spin - rotation.

réorientation, en utilisant la relation (4.68) :

$$\frac{1}{T_{1\text{Diprot}}} = \frac{10}{3} \gamma^2 \langle \Delta M_2 \rangle_{\Omega} \tau_D \quad (3.16)$$

La réduction $\langle \Delta M_2 \rangle_{\Omega}$ du second moment est de $9.25 \pm 0.55 \text{ G}^2$ pour SeF_6 [17, 18]. Par différence avec les valeurs expérimentales de $T_{1\text{ROT}}^{-1}$, on obtient la contribution due à l'interaction spin - rotation :

$$T_{1\text{SR}}^{-1} = T_{1\text{ROT}}^{-1} - T_{1\text{DIPROT}}^{-1} \quad (3.17)$$

Deux types de modèles de mouvements assez différents ont été proposés pour rendre compte des valeurs de $T_{1\text{SR}}$:

- des modèles de diffusion orientationnelle [69, 72, 101] où l'on suppose que, après une collision qui a changé le moment angulaire de rotation d'une molécule, celui-ci reste constant jusqu'à la collision suivante,

- des modèles de sauts avec "bloquage" de moment angulaire entre les sauts [130, 131] ; ce modèle semble plus adapté aux situations où les barrières de potentiel s'opposant aux réorientations sont grandes devant l'énergie thermique et où on ne peut considérer que la rotation est libre entre les collisions.

a) Modèle de sauts avec "bloquage" du moment angulaire entre les sauts.

Dans un modèle de ce dernier type, on suppose donc que les molécules se réorientent en effectuant des sauts brefs de durée Δ et d'angle θ , à la fréquence moyenne τ_D^{-1} ($\tau_D \gg \Delta$), le moment angulaire étant nul ("bloqué") entre les sauts [130, 131]*, tandis que pendant un saut, il vaut en moyenne $I \theta / \Delta$, où I est le moment d'inertie de la molécule ($I = 0.36 \times 10^{-37}$ cgs pour SeF_6). Quand le tenseur d'interaction spin-rotation c est isotrope, on peut écrire, en généralisant la relation de BROWN [131] :

$$T_{1\text{SR}}^{-1} = \theta^2 \frac{c^2 I^2}{\hbar^2} \frac{1}{\tau_D} \quad (3.18)$$

Pour SeF_6 , on ne connaît pas le tenseur d'interaction spin-rotation, mais on sait que sa valeur est étroitement reliée à celle du tenseur de déplacement chimique [7]. L'étude des spectres d'absorption [17, 18] montre que l'anisotropie du déplacement chimique est faible pour SF_6 et SeF_6 ; tandis que l'on sait que les déplacements chimiques moyens sont très voisins pour SF_6 et SeF_6 (tableau 3, page 10); aussi peut-on prendre pour la partie isotrope du tenseur de déplacement chimique de SeF_6 la même valeur que pour SF_6 [128] :

$$\bar{C} = \frac{1}{3} (C_{\parallel} + 2 C_{\perp}) = 2 \pi \times 4.70 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$$

et négliger sa partie anisotrope ($C_{\parallel} - C_{\perp}$).

* Pour être parfaitement rigoureux, il faudrait tenir compte dans un tel modèle de l'effet de librations des molécules au fond des puits de potentiel, entre les sauts. Ainsi dans les hexafluorures de phase ordonnée, à basse température l'interaction spin-rotation modulée par les librations amorties pourrait être le mécanisme de relaxation efficace, rendant compte des valeurs expérimentales du T_Z [48]; mais la vitesse de relaxation est alors très faible : $T_Z^{-1} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$. A plus haute température, on peut sans doute négliger cet effet devant l'effet des sauts, bien plus fréquents, qui sera dominant.

Avec les valeurs de τ_D , et celles de T_{1SR} obtenues plus haut, on trouve pour l'angle de rotation θ une valeur de 49° environ, sur tout l'intervalle de température :

T (°K)	$\tau_D \times 10^{12}$ (sec.)	θ (degrés)
<u>Solide I</u>		
132	4.42	50.7
144	3.78	48.5
153	3.78	49.4
188	2.95	49.7
199	2.64	51.5
221	2.22	54.1
<u>Liquide</u>		
235	0.96	49.6
241	0.88	48.5
250	0.85	49.5
281	0.66	48.8

Tableau 8 :

angle de rotation θ
dédié de la relation
(3.18)

Obtenir ainsi un angle de saut constant, est cohérent avec le modèle, puisque la distance angulaire entre les puits de potentiel, déterminée par la forme de la molécule et les positions de ses voisines, ne dépend pas de la température. La valeur de 49° est faible devant les angles de saut autour des axes C_3 (120°) et C_4 (90°) qui échangent simplement les positions des fluors d'une molécule. Cet écart peut venir d'imperfections dans le modèle qui a servi à établir la relation (3.20), mais il n'est pas impossible qu'il soit significatif : comme on le verra au paragraphe suivant (III.1.3), en phase plastique il peut exister des sauts d'orientation de valeur plus faible entre diverses positions d'équilibre des molécules, énergétiquement peu différentes.

b) Modèle de diffusion orientationnelle

Le modèle de diffusion orientationnelle qui semble moins satisfaisant pour des liquides ou des cristaux plastiques, puisqu'il soumet les molécules à des couples et des forces de friction de distribution parfaitement isotrope, est pourtant celui qui est le plus souvent utilisé pour interpréter les valeurs des vitesses de relaxation dues à l'interaction spin-rotation ; aussi indiquerons-nous quand même comment il rend compte des résultats dans $Se F_6$. Dans ce modèle, T_{1SR} est lié au temps de corrélation τ_J du moment angulaire par la relation [69, 72] :

$$T_{1SR}^{-1} = \frac{2}{3} \frac{I k T}{\hbar^2} (C_{\parallel}^2 + 2 C_{\perp}^2) \tau_J$$

qui permet donc de déduire τ_J des valeurs de T_{1SR} .

On a porté dans le tableau ci-dessous les temps de corrélation réduits $\tau^* = \tau (I/KT)^{-1/2}$

T (°K)	τ_D^*	τ_J^*	$(\tau_D^* - \tau_J^*)^{-1}$
<u>Solide I</u>			
132	3.15	0.12	2.60
144	2.81	0.12	2.84
153	2.90	0.13	2.74
188	2.51	0.15	2.71
199	2.31	0.17	2.52
221	2.05	0.21	2.29
<u>Liquide</u>			
235	0.91	0.40	2.71
241	0.85	0.42	2.83
250	0.83	0.44	2.73
281	0.68	0.52	2.80

Tableau 9

Avec une certaine dispersion des valeurs (due aux erreurs expérimentales sur $\tau_D \propto \Gamma_{\gamma_2}^{-1}$ Raman la quantité $\tau_D \cdot \tau_J \cdot (I/KT)^{-1}$ reste sensiblement constante (~ 2.7) sur tout l'intervalle de température. On observe ainsi un facteur 3 environ au lieu du facteur 6 que prévoit la loi de HUBBARD [72] :

$$\tau_D \cdot \tau_J = I/6 kT \quad (3.19)$$

fait déjà signalé par DEVERELL [128] pour d'autres composés. Remarquons en outre que, dans le domaine du liquide, on est à la limite de validité du modèle de diffusion utilisé par HUBBARD pour établir la relation (3.19) et qui présuppose $\tau_D \gg \tau_J$; ce modèle doit alors être remplacé par d'autres modèles plus élaborés qui n'imposent pas cette restriction, tel celui de Mc LUNG [101] ; ce dernier calcul semble d'ailleurs plus approprié pour une autre raison, puisque, après GORDON [129], il n'impose plus la limitation des pas de diffusion infinitésimaux, mais autorise des sauts élémentaires de l'ordre du radian (ou même plus), ce qui correspond déjà mieux aux situations où les barrières de potentiel ne sont pas négligeables devant l'énergie thermique.

III.1.3. Réorientation et structure de la phase plastique

Les diagrammes de diffraction des rayons X par les hexafluorures en phase plastique peuvent être indexés sur la base d'une maille cubique centrée, avec deux molécules par maille [15, 17] ; dans le cas des hexafluorures des métaux toute modification de la symétrie due aux effets des atomes de fluor plus légers est pratiquement masquée par l'absorption bien plus forte de l'atome métallique lourd [15] ; par contre, pour SF_6 et SeF_6 , MICHEL et

al. [17] ont pu fixer la position des fluors sur les arêtes de la maille cubique en $(x, 0, 0)$... déterminant ainsi les orientations des molécules*.

Il ne peut s'agir là que d'une position moyenne, car la forte valeur de l'entropie de transition solide-solide ΔS_t indique un degré de désordre orientationnel important [80, 81] dans la phase plastique dont on ne peut rendre compte avec la structure indiquée ci-dessus : on a pu rendre compte de la valeur de ΔS_t en supposant qu'une molécule d'hexafluorure peut prendre 14 orientations distinguables dans la phase plastique [4].

On peut d'ailleurs remarquer que, dans la structure proposée, la distance minimum intermoléculaire entre deux fluors est plus courte entre fluors de deux molécules secondes voisines (c'est-à-dire dont les centres sont en $(0, 0, 0)$ et $(0, 0, 1)$ etc...) : $d_{II} = 2.63 \text{ \AA}$ dans SF_6 qu'entre fluors de deux molécules premières voisines (centres en $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$...) : $d_I = 3.45 \text{ \AA}$ pour SF_6 (figure 27)

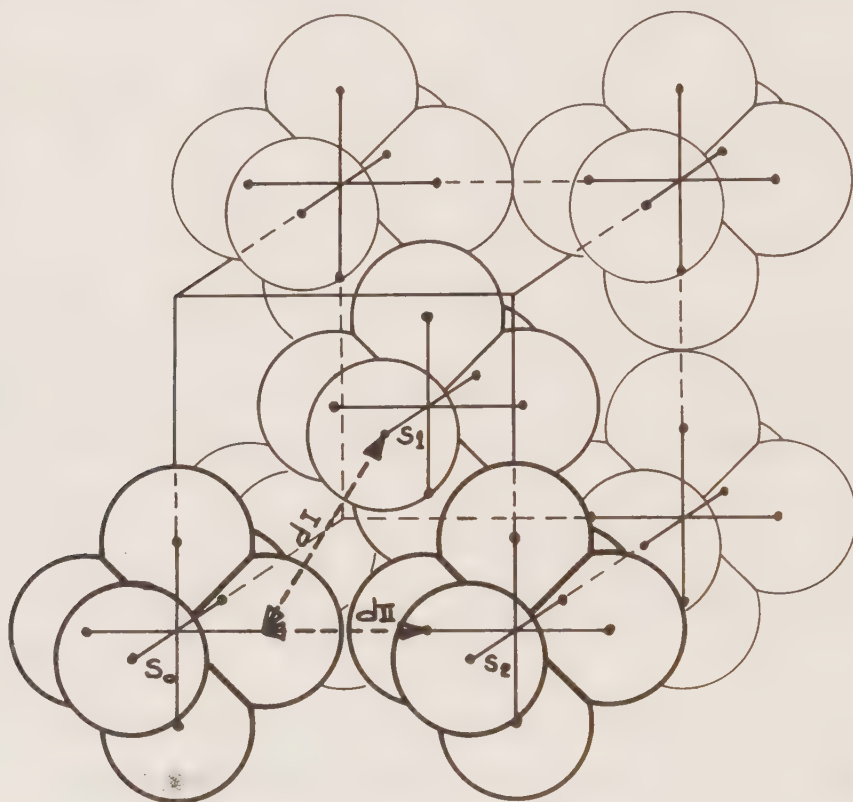


Figure 27 - Structure de SF_6 cubique. Dans la structure cubique centrée où les fluors sont placés sur les arêtes de la maille cubique en $(x, 0, 0)$, un fluor de la molécule S_0 sera plus proche d'un fluor d'une molécule "seconde voisine" S_{II} ($d_{II} = 2.63 \text{ \AA}$) que d'un fluor d'une molécule première voisine S_I ($d_I = 3.45 \text{ \AA}$).

* Le nombre des raies observées est plus grand que pour la plupart des autres cristaux plastiques connus. Cela est dû à la présence de l'atome lourd central qui reste fixe au cours du mouvement de réorientation, alors que dans des molécules comme CCl_4 , CBr_4 ce sont les atomes les plus lourds qui sont en réorientation, et que dans le cas extrême des molécules cage ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) ou simplement cycliques, il n'y a même plus d'atome central qui reste fixe au cours du mouvement [16].

La distance d_{II} est d'ailleurs bien plus courte que les distances de contact intermoléculaires entre fluors dans la phase compacte basse température ($\sim 3.05 \text{ \AA}$ dans UF_6 [11]), tandis que la distance d_I lui est nettement supérieure. Deux fluors appartenant à deux molécules secondes voisines et situées sur un axe [100] en $(x, 0, 0)$ et $(1-x, 0, 0)$ vont tendre à se repousser l'un l'autre et à s'écarter de l'axe [100]. Les orientations des molécules compatibles avec la structure cristallographique cubique centrée indiquée ci-dessus sont donc instables. Pour préciser la nature de cette instabilité, on a calculé l'énergie d'une molécule qui tourne autour de l'un de ses axes de symétrie C_3 ou C_4 dans le potentiel créé par toutes ses voisines fixées dans les orientations déterminées par cristallographie (fluor en $(x, 0, 0)$ etc...).

Les potentiels intermoléculaires utilisés de façon habituelle pour rendre compte des propriétés des gaz de molécules polyatomiques (potentiel de Lennard-Jones 6-12, 6-28 [112], potentiel à couche sphérique [120]) ne sont plus convenables pour décrire les propriétés de ces molécules en phase condensée puisqu'ils négligent complètement la partie anisotrope des interactions intermoléculaires.

Dans l'approximation simple qui considère les potentiels interatomiques comme simplement additifs, le potentiel d'interaction de deux molécules s'obtient alors simplement en faisant la somme des potentiels interatomiques entre atomes de l'une et de l'autre molécule pris deux à deux [119, 121].

Les paramètres du potentiel de Lennard-Jones 6-12 du fluor peuvent se déduire du coefficient du viriel du fluor F_2 gazeux [121]*. Pour les atomes centraux les paramètres sont difficiles à déterminer - Une bonne approximation est de les prendre égaux à ceux qui sont valables pour les gaz rares. C'est d'ailleurs aussi une bonne approximation de prendre pour le fluor les paramètres valables pour le néon [119].

On a donc pris le potentiel

$$E_{LJ} = \sum \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

avec, pour les paires d'atomes identiques [119]

	ϵ (°K)	σ (Å)
F ($\approx$ Ne)	34.8	2.83
S ($\approx$ A)	119.7	3.41

et pour les paires d'atomes différents i et j [122]

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj}} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$$

* On pourrait aussi les déduire de la structure du fluor solide, mais il semble qu'en phase solide compacte, les recouvrements d'orbitales entre molécules contribuent pour une part non négligeable à l'énergie d'interaction de deux molécules [118]

L'évaluation de l'énergie électrostatique est plus difficile, car les molécules d'hexafluorures ne possèdent pas de moment dipolaire. Une charge + 2 pour l'atome de soufre et - 1/3 pour chaque fluor semble le maximum des résultats, parfois assez différents, des calculs d'orbitales moléculaires pour SF₆ [123]. L'énergie électrostatique a été calculée en plaçant ces charges au centre des atomes et en faisant la somme des énergies d'interaction des paires de charges.

$$E_q = \sum \frac{e_a e_b}{r_{ab}}$$

Dans le calcul de l'énergie, on a pris en compte toutes les voisines jusqu'à une distance de 15 Å de la molécule en réorientation autour de l'un de ses axes C₄ [100] ou C₃ [111] - Dans les deux cas, quand les fluors s'éloignent de leur position initiale en (x, 0, 0)... les énergies E_{LJ} et E_Q diminuent pour atteindre leur minimum pour un angle de rotation θ_{min.} * (figure 28) :

	θ _{min.}	ΔE = [E(θ = 0) - E(θ min)] K cal/mole
Rotation autour de [111] { E _{LJ}	30°	0.81
E _Q	60°	2.80
Rotation autour de [100] { E _{LJ}	26°	0.51
E _Q	45°	1.04

Tableau 10

Si la hauteur des barrières de potentiel dépend de ε, σ et des charges portées par les atomes, l'allure générale de la variation de l'énergie d'une molécule en fonction de son orientation varie peu et reste significative - Une molécule tend à tourner en éloignant les fluors des axes.

Ce calcul a été fait en laissant une molécule seulement se réorienter - En réalité, toutes les molécules vont tendre à se réorienter, quelle sera alors la configuration qui minimisera l'énergie d'interaction d'une molécule et de ses voisines ? Seul le groupe Ia3d permet de conserver une symétrie cubique, tout en permettant aux fluors des molécules octaédriques de quitter les axes : dans cette structure, il existe huit sortes de molécules différentes, appartenant à quatre types de chaînes de molécules dont les directions sont données par les quatre axes [111]. Les positions des atomes des molécules d'une chaîne s'obtiennent en considérant la position qu'ils auraient dans la structure cubique centrée et en faisant tourner une molécule sur deux de la chaîne d'un angle + θ autour de la direction

* Avec σ_{FF} = 2.38 Å (ce qui correspondrait à une distance de contact intermoléculaire de 2.66 Å), le minimum de E_{LJ} est atteint pour θ_{min.} = 60° et 45° respectivement avec des variations d'énergie ΔE de 0.270 et 0.175 kcal/mole.

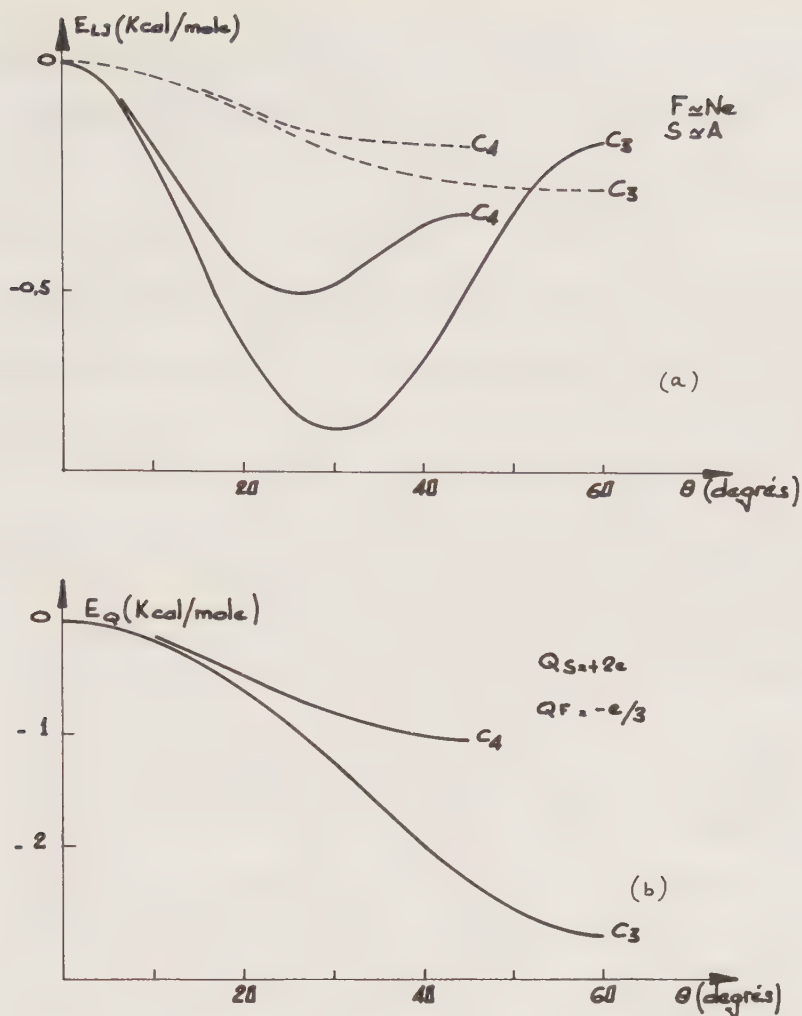


Figure 28 - Energie d'une molécule dans le champ de ses voisines immobiles quand elle tourne autour d'un de ses axes C_3 ou C_4 .
 (a) — Energie de Lennard-Jones calculée avec $\sigma_{FF} = 2.83 \text{ \AA}$; ---- $\sigma_{FF} = 2.38 \text{ \AA}$
 (b) — Energie électrostatique

[111] de la chaîne et les autres molécules de la chaîne, en sens inverse, de $-\theta$.

On peut alors calculer l'énergie d'interaction d'une molécule avec ses voisines, en fonction de θ . Le minimum de l'énergie est alors atteint pour un angle de 14.25 degrés pour E_{LJ} et 19.25 degrés pour E_Q .

La valeur de θ qui donne le minimum de E_{LJ} varie peu avec σ_{FF} ($\theta_{\min} = 14.25$ degrés pour $\sigma_{FF} = 2.82 \text{ \AA}$ et 19.25 degrés pour $\sigma_{FF} = 2.38 \text{ \AA}$).

Cet écart par rapport aux axes est faible et la structure correspondante n'est pas en contradiction avec les résultats des mesures cristallographiques [124]; on peut indexer les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus dans SF_6 et SeF_6 avec autant de succès dans le groupe Ia 3d que dans le groupe cubique centré, en prenant pour paramètres (x, y, z) des atomes de fluor les valeurs correspondant à l'angle de rotation θ que l'on a

calculé.

Notons ici que ce modèle de structure fait déjà apparaître la possibilité d'un certain désordre : il existe quatre axes $[111]$ autour desquels une molécule peut tourner d'un angle $+\theta$ ou $-\theta$, soit huit configurations possibles pour une molécule et ses voisines ; un tel modèle suppose des mouvements coopératifs.

En fait on peut vérifier que si l'on a minimisé l'énergie de la molécule pour les réorientations autour de la direction $[111]$ de la chaîne à laquelle elle appartient, une rotation autour d'un des trois autres axes $[111]$ ou d'un des axes $[100]$ peut encore abaisser cette énergie ; ce n'est donc pas instantanément, mais en moyenne sur un temps bien plus long que la durée de vie d'une configuration d'orientations que la symétrie sera cubique - Autrement dit, la structure ne peut être "cubique" qu'en présence de réorientations rapides.

III.2 - RELAXATION NUCLEAIRE DANS LA SOLUTION $(\text{UF}_6)_8$ $(\text{MoF}_6)_{92}$ EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE CUBIQUE PLASTIQUE

Dans la solution $(\text{UF}_6)_8$ $(\text{MoF}_6)_{92}$ en phase plastique comme en phase liquide les signaux des deux aimantations F_{Mo} et F_{U} des fluors de MoF_6 et UF_6 sont très bien séparés.

III.2.1. Relaxation et mouvement de réorientation dans la solution en phase liquide.

L'interaction spin rotation est plus forte (par un facteur cinq environ) dans UF_6 que dans MoF_6 et WF_6 [7], tandis que les interactions dipolaires intramoléculaires sont plus faibles (les interactions dipolaires intermoléculaires dont la valeur ne dépend en première approximation que du rayon de Van der WAALS des fluors changent peu). Ainsi, si les mouvements de réorientation ont des vitesses comparables et si c'est l'interaction spin - rotation qui est efficace pour la relaxation, celle-ci doit être bien plus forte pour les fluors des UF_6 que pour ceux des MoF_6 .

C'est ce que l'on observe en phase liquide, dans la solution : les deux aimantations évoluent indépendamment ; la relaxation est exponentielle, avec pour F_{Mo} la même constante de temps T_1 que dans MoF_6 pur et pour F_{U} , une constante de temps 4.2 fois plus courte, légèrement plus faible que celle qui serait obtenue en extrapolant à basse température les valeurs obtenues à plus haute température dans UF_6 pur liquide, (figure 31).

Le fait qu'il n'existe pas en phase liquide de relaxation croisée entre les deux aimantations, prouve bien que ce sont des mécanismes intramoléculaires qui sont efficaces pour la relaxation. Comme dans les hexafluorures purs, c'est l'interaction spin - rotation modulée par les variations de vitesse angulaire des molécules. Le rapport des deux constantes de temps est légèrement inférieur au rapport des interactions modulées $\bar{c}^2(\text{UF}_6) / \bar{c}^2(\text{MoF}_6) = 5.2$ [7] c'est-à-dire que l'on a : $\tau_{J,U} = 0.8 \tau_{J,\text{Mo}}$ ou en passant aux temps τ_R de corrélation de l'orientation par la relation (3.19)

$$\frac{\tau_{R,U}}{\tau_{R,\text{Mo}}} = \frac{I_{\text{U}}}{I_{\text{Mo}}} \frac{\tau_{J,\text{Mo}}}{\tau_{J,U}} = 1.6 \quad (3.20)$$

Les deux temps de corrélation ne sont pas très différents.

La valeur du rapport (3.20) dépend de la précision avec laquelle sont déterminées les grandeurs des interactions $\bar{C}^2$. Cependant, il indique, comme on pourrait le prévoir que, dans le mélange, à une température donnée, le mouvement de réorientation des MoF_6 est plus rapide que celui des UF_6 dont la molécule est moins sphérique et le moment d'inertie plus élevé.

III.2.2. Relaxation dans la solution $(\text{MoF}_6)_{92} (\text{UF}_6)_8$ en phase plastique

Les études préliminaires de la relaxation dans la phase cubique du mélange montrent que :

- le temps de relaxation transversal $T_{2,M}$ du signal des fluors de MoF_6 (F_{Mo}) est presque le même dans le mélange que dans MoF_6 pur;
- le temps de relaxation transversal du signal des fluors de UF_6 (F_U), $T_{2,U}$ a le même comportement thermique que $T_{2,M}$ on a $T_{2,U}/T_{2,M} = 1.7$

Ceci suggère que le mouvement de translation des molécules de MoF_6 est pratiquement le même dans le mélange que dans MoF_6 pur, et que le mouvement de translation des molécules UF_6 n'est pas bien différent de celui des molécules de MoF_6 .

Si l'on s'intéresse à la relaxation longitudinale, on constate que :

- après une impulsion de $\pi/2$ non sélective les deux aimantations recroissent exponentiellement, avec la même constante de temps, qui est presque égale au temps de relaxation dans MoF_6 pur ;
- par contre, après une impulsion sélective qui annule l'une des aimantations longitudinales sans modifier l'autre ($H_1 \ll (\omega_F - \omega_U)/\gamma$), l'évolution de cette aimantation n'est plus parfaitement exponentielle; le signal des F_{Mo} relaxe cependant principalement* avec une constante de temps identique au T_1 de MoF_6 pur, tandis que le signal des F_U relaxe principalement* avec une constante de temps beaucoup plus courte, variant avec la température exactement comme le temps de relaxation transversal T_2 avec une valeur de l'ordre de $5.5 T_{2,M}$.

Ce dernier fait, comme la relaxation non exponentielle ou la différence entre $T_{2,U}$ et $T_{2,M}$ s'explique si l'on considère que les deux aimantations n'évoluent pas indépendamment, mais qu'elles sont couplées par des phénomènes de relaxation croisée :

Dans le mélange, les mouvements relatifs des molécules UF_6 et MoF_6 modulent l'interaction dipolaire $\mathcal{H}_D (F_U - F_M)$ entre les spins F_U et F_M .

a) Relaxation croisée

L'évolution des deux aimantations est régie par le système d'équations différentielles [102],

$$\frac{d}{dt}(M_M^Z(t) - M_M^Z(\infty)) = -\frac{1}{T_{1MM}}(M_M^Z(t) - M_M^Z(\infty)) - \frac{1}{T_{1MU}}(M_U^Z(t) - M_U^Z(\infty)) \quad (3.21a)$$

$$\frac{d}{dt}(M_U^Z(t) - M_U^Z(\infty)) = -\frac{1}{T_{1UU}}(M_U^Z(t) - M_U^Z(\infty)) - \frac{1}{T_{1UM}}(M_M^Z(t) - M_M^Z(\infty)) \quad (3.21b)$$

* Par "principalement", on veut dire que le signal peut s'analyser en une somme d'exponentielle mais qu'il y a une composante qui est de beaucoup plus intense.

Pour calculer les valeurs des divers temps de relaxation T_{1xy} qui interviennent dans les relations (3.21) on est amené à faire quelques hypothèses sur les mouvements des molécules.

On considère que le mouvement des molécules de MoF_6 et de UF_6 est identique et se caractérise par le même temps de corrélation τ . La contribution du mouvement de diffusion à la relaxation peut alors se calculer avec le modèle de TORREY [67]. On suppose en outre une répartition uniforme des molécules dans le réseau; les probabilités d'occupation d'un site par un spin F_U ou F_M sont alors respectivement égales aux concentrations α_U et α_M des deux constituants du mélange. Ceci n'est certainement pas vrai instantanément, mais l'est sûrement à l'échelle des temps de relaxation qui sont bien plus longs que le temps de corrélation τ .

Le détail de la résolution du système (3.21) est donné dans l'appendice B.

Comme la vitesse de mouvement des molécules est à peu près la même que dans MoF_6 pur et que les fréquences de Larmor des spins $\omega_F/2\pi$ et $\omega_U/2\pi$ sont très proches, on peut avoir à la fois

$$\omega_o (\simeq \omega_M, \omega_U) \tau > 1 \text{ et } |\omega_M - \omega_U| \tau \ll 1 \quad (3.22)$$

Dans cette approximation, en considérant un modèle simple de fonction de corrélation exponentielle, on trouve que les densités spectrales sont de la forme

$$J^{(o)}(\omega_M - \omega_U) = A_o \tau ; J^{(n)}(n\omega_o) = \frac{An}{n^2 \omega_o^2 \tau} \text{ avec } n = 1, 2$$

Suivant l'importance relative des divers termes, les constantes de temps vont donc varier comme τ ou comme $1/\tau$. Quand une molécule est entourée surtout de molécules différentes (comme c'est le cas pour UF_6 dans le mélange), sa relaxation sera dominée par les termes de relaxation croisée et donc par le terme $J^{(o)}(\omega_M - \omega_U)$: les temps de relaxation associés tendront à varier avec la température comme les temps de relaxation transversal T_2 . Au contraire, dans le cas de molécules entourées surtout de molécules identiques, les termes de relaxation croisée ne seront plus prépondérants; le comportement de l'aimantation sera peu différent dans le mélange et dans le composé pur. Ce comportement des temps de relaxation est représenté sur la figure 29a où l'on a porté les temps de relaxation T_{1xy} en fonction de τ . La dimension de la maille a été prise égale à celle de MoF_6 pur cubique corrigé pour la présence des UF_6 par la relation :

$$a_{\text{mel}} = a_{\text{Mo}} (\alpha_M d_{\text{Mo}} + \alpha_U d_U) / d_{\text{Mo}} \quad (3.24)$$

où a_{mel} et a_{Mo} sont les dimensions de la maille cubique de la solution et de MoF_6 pur ; où d_{Mo} et d_U sont les diamètres des molécules MoF_6 et UF_6 ; et où α_{Mo} et α_U sont les concentrations des molécules MoF_6 et UF_6 dans le mélange.

On a aussi porté sur la figure 29a les temps de relaxation transversale T_2 dans le mélange. Dans le domaine $\omega_o \tau \gg 1$ on vérifie facilement que la contribution au T_2^{-1} due à des spins identiques est plus efficace que celle due à des spins non identiques :

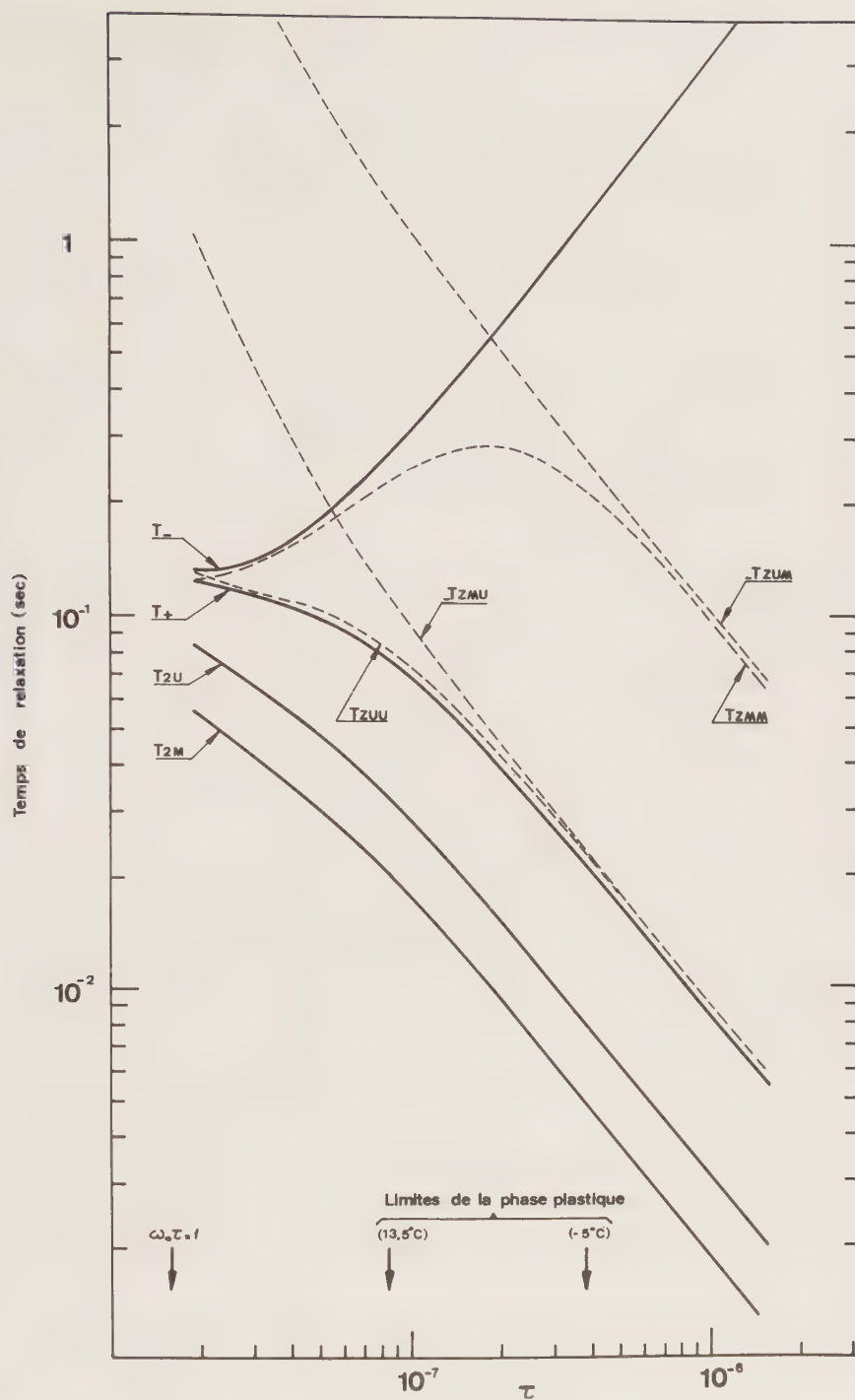


Figure 29a - A 10 Mhz et pour des concentrations $\alpha_{M0} = 0.92$ et $\alpha_U = 0.8$, on a calculé les valeurs des quatre constantes de temps dont dépend l'évolution du système différentiel (3.21) ainsi que les deux constantes de temps, T^+ et T^- des modes propres de ce système, qui régissent l'évolution des aimantations $\mathcal{M}_M(t)$ et $\mathcal{M}_U(t)$.

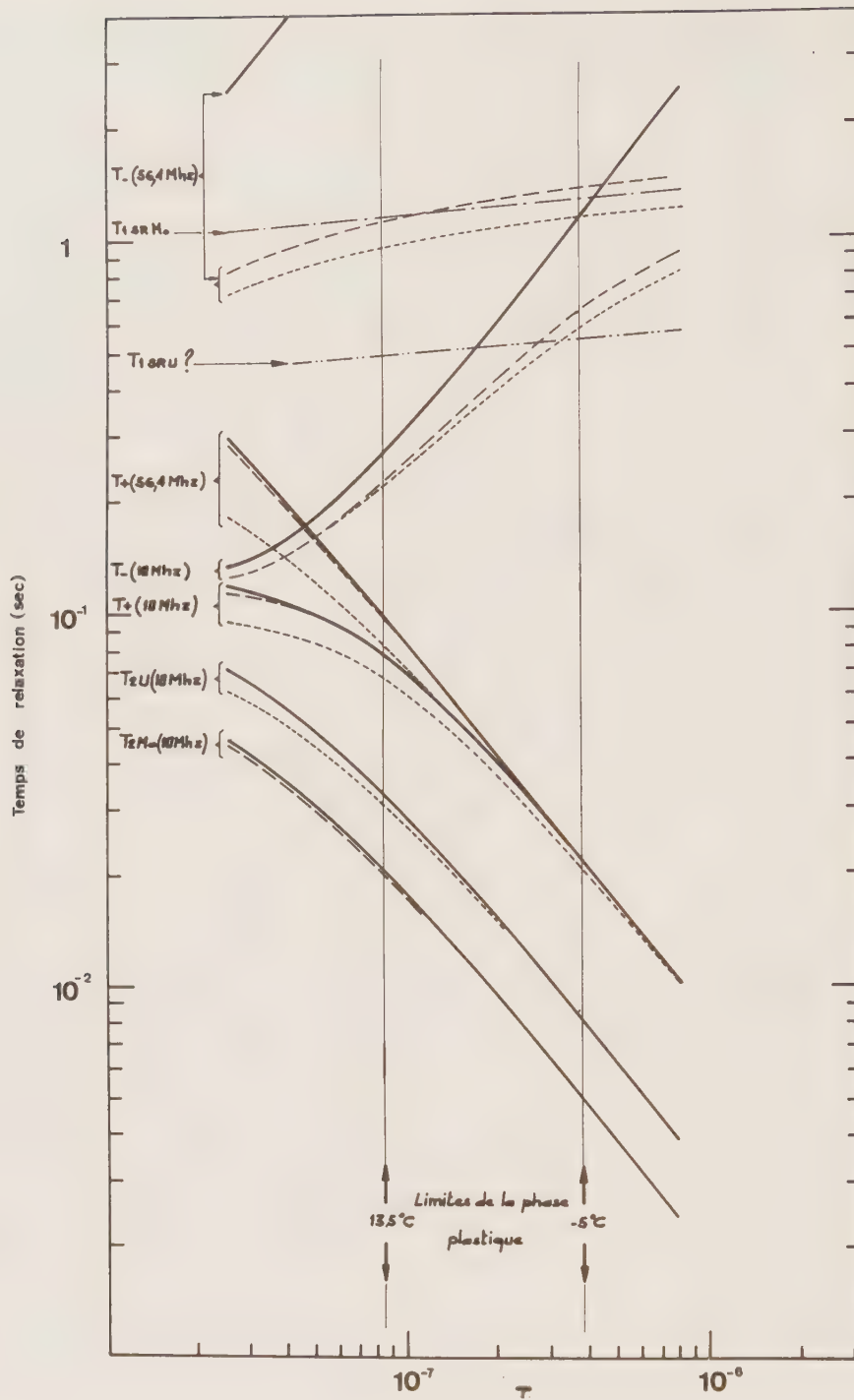


Figure 29b - On a calculé l'influence de la contribution de l'interaction spin-rotation de MoF_6 et de UF_6 sur les constantes de temps T^+ et T^- . — interaction dipolaire seule ; ----- id. mais avec en plus l'interaction spin-rotation de MoF_6 ; id. mais avec en plus l'interaction spin-rotation de UF_6 .

$$\frac{1/T_{2(\text{identiques})}}{1/T_{2(\text{différents})}} = \frac{9}{5} \quad (3.25)$$

C'est l'analogie pour $\omega_0 \tau \gg 1$ de "l'effet 3/2" [102] pour $\omega_0 \tau \ll 1$.

En résolvant le système (3.21) on trouve la loi d'évolution des aimantations en fonction du temps :

$$\mathcal{M}_M^{(t)} = \mathcal{M}_M^+ \exp - t/T_+ + \mathcal{M}_M^- \exp - t/T_- \quad (3.26)$$

$$\mathcal{M}_U^{(t)} = \mathcal{M}_U^+ \exp - t/T_+ + \mathcal{M}_U^- \exp - t/T_-$$

où l'on a posé $\mathcal{M}_M^{(t)} = M_M^Z(t) - M_M^Z(\infty)$ et $\mathcal{M}_U^{(t)} = M_U^Z(t) - M_U^Z(\infty)$. Les aimantations évoluent comme la somme de deux exponentielles dont les intensités $\mathcal{M}^+$ et $\mathcal{M}^-$ sont fixées par l'état initial du système ; pour $\omega_0 \tau \gg 1$, on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_M^+ &= \alpha_U \mathcal{M}_M^{(0)} - \alpha_M \mathcal{M}_U^{(0)} \\ \mathcal{M}_M^- &= \alpha_M \mathcal{M}_M^{(0)} + \alpha_M \mathcal{M}_U^{(0)} \\ \mathcal{M}_U^+ &= \alpha_M \mathcal{M}_U^{(0)} - \alpha_U \mathcal{M}_M^{(0)} \\ \mathcal{M}_U^- &= \alpha_U \mathcal{M}_U^{(0)} + \alpha_U \mathcal{M}_M^{(0)} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Les valeurs de T_+ et T_- ont été portées sur la figure 29a. T_+ varie avec la température comme les temps de relaxation transversaux T_2 et reste indépendant de la fréquence de mesure tant que $\omega_0 \tau > 1$. Par contre T_- varie avec la fréquence et est égal, à un facteur $(a_{\text{mel}}/a_{\text{Mo}})^6$ près au temps de relaxation longitudinal dû à la diffusion dans MoF_6 pur.

Les diverses mesures de relaxation qui ont été réalisées sont indiquées dans la figure 30. Dans les expériences de types A et B, l'un des composants a une intensité environ 12 fois plus faible que l'autre et on a mesuré seulement la constante de temps associée à la composante la plus intense, qui se trouve d'ailleurs être assez proche de la constante de temps apparente T^* que l'on trouve, si l'on suppose que la relaxation est simplement exponentielle, en prenant T^* comme le temps où le signal total a décru à $1/e$ de sa valeur initiale.

Les expériences pour lesquelles les fréquences sont entre parenthèses ont été faites à titre de vérification, pour quelques températures, sans explorer tout le domaine de la phase plastique.

Notons que les expériences réalisées avec des impulsions sélectives (A, B, C) mènent à des comportements très différents des deux aimantations, $\mathcal{M}_M^{(t)}$ relaxant principalement avec la constante de temps T_- , $\mathcal{M}_U^{(t)}$ relaxant principalement avec T_+ (termes $J^{(0)}(0)$ dominants), tandis qu'après une impulsion non sélective (D) les deux aimantations relaxent principalement avec la même constante de temps T_- , la composante moins intense n'excédant alors pas quelques %, si bien que, pratiquement une expérience non sélective n'est pas capable de mettre en évidence les termes de relaxation croisée.

Si le temps de relaxation mesurée T_- varie bien avec la fréquence, cette

variation n'est pas conforme à ce que l'on peut attendre de la seule contribution du mouvement de diffusion : on doit introduire une contribution indépendante de la fréquence, comme dans MoF_6 pur, provenant de la modulation de l'interaction spin-rotation par les variations de vitesse angulaire des molécules MoF_6 . On doit ajouter cette contribution $T_{1\text{SRMo}}^{-1}$ (prise égale à celle de MoF_6 pur) à $T_{1\text{MM}}^{-1}$ dans le système (3.21), (figure 29b).

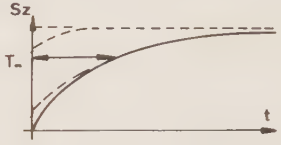
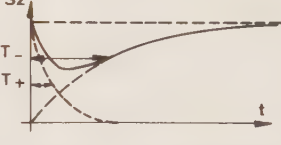
expérience	Condition initiale	Aimantation mesurée	Quantité mesurée	Fréquence	Symbole	$S_z(t)$
A	$S_Z^M(0)=0; S_Z^U(0)=S_Z^{U_0}$ (sélective)	$S_Z^M(t)$	T_-	56,4 Mhz (10 Mhz)		
B	$S_Z^M(0)=S_Z^{M_0}; S_Z^U(0)=0$ (sélective)	$S_Z^U(t)$	T_+	56,4 Mhz (10 Mhz)		
C	$S_Z^M(0)=0; S_Z^U(0)=S_Z^{U_0}$ $S_Z^U(0)=0; S_Z^M(0)=S_Z^{M_0}$ (sélective)	$S_Z^U(t)$ $S_Z^M(t)$	T_+ T_-	(10 Mhz)		
D	$S_Z^M(0)=0; S_Z^U(0)=0$ (non sélective)	$S_Z^M(t)$ $S_Z^U(t)$	T_-	10 Mhz		

Figure 30 - En appliquant des impulsions sélectives à la fréquence de Larmor de l'une ou de l'autre espèce de spin, on peut réaliser diverses conditions initiales pour le système des deux aimantations couplées m_U et m_M . On indique les expériences qui ont été réalisées, ainsi que les constantes de temps mesurées, dans chaque cas.

On obtient alors un accord satisfaisant entre les données expérimentales et les données du calcul en prenant la même enthalpie d'activation que dans MoF_6 pur, mais un temps de corrélation τ légèrement plus court que dans MoF_6 pur : $\tau_{\text{mel.}} \approx 0.8 \tau_{\text{MoF}_6 \text{ pur}}$. Cette légère différence n'est pas très significative.

Les valeurs calculées des temps de relaxation dûs à la diffusion sont cependant légèrement plus courtes (d'environ 10 à 20 %) que les valeurs expérimentales. On peut, bien sûr chercher à attribuer cet écart à diverses causes : la mobilité serait différente pour les molécules UF_6 et MoF_6 ou encore, il y aurait tendance à la formation d'aggrégats d' UF_6 . Il est aussi possible que le modèle de diffusion de TORREY ne soit pas exact, ou qu'il faille tenir compte des corrélations entre les sauts successifs d'une molécule. Tous ces effets sont compliqués à décrire et devraient être extrêmement marqués pour produire des effets vraiment appréciables. L'influence de l'interaction spin-rotation des UF_6 est aussi à exclure,

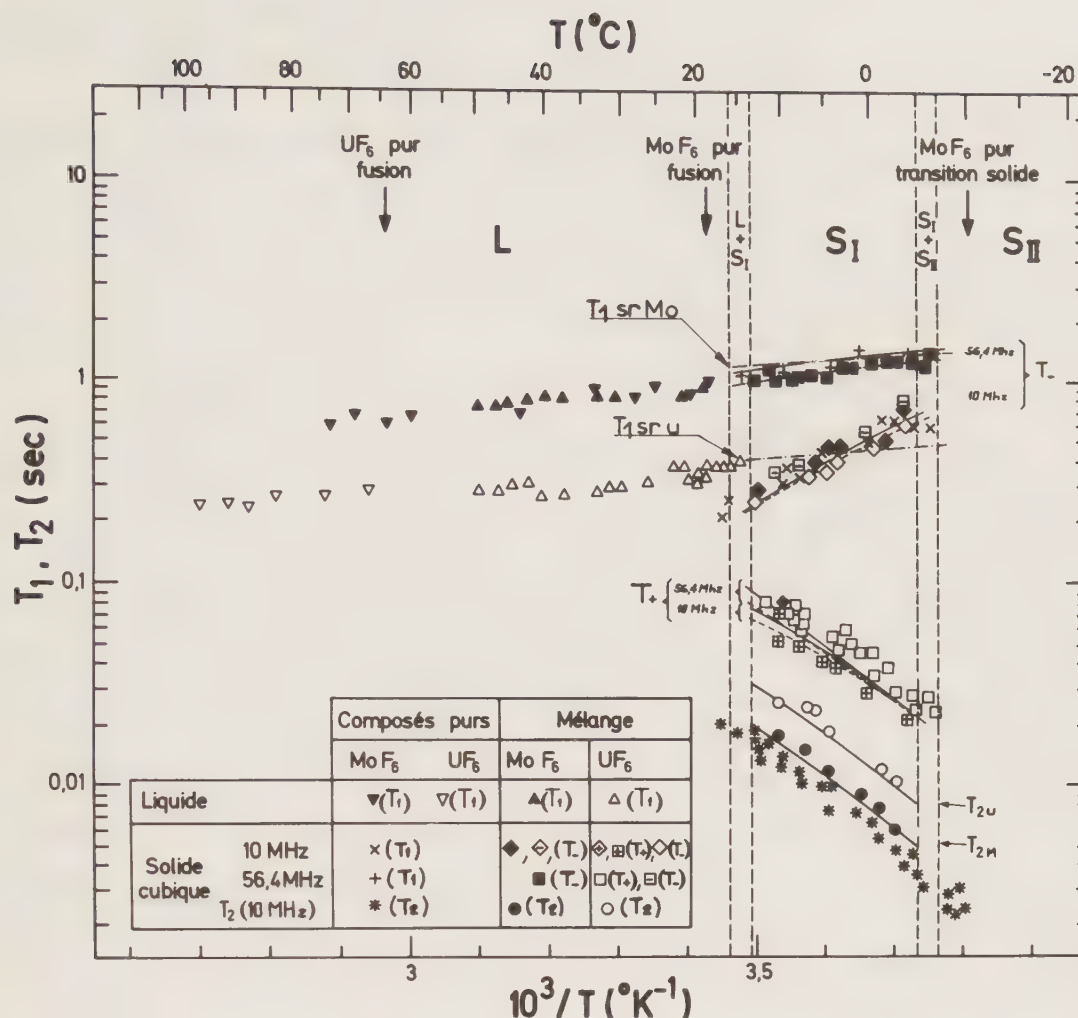


Figure 31 - Résultats des mesures de relaxation effectuées en phase liquide ou solide cubique d'une solution de UF_6 dans MoF_6 (MoF_6 , 92 % ; UF_6 , 8 %) - On y a aussi fait figurer, pour comparaison, les valeurs obtenues dans les hexafluorures purs.

car elle contribuerait au contraire à raccourcir les temps de relaxation.

Une explication simple est que l'on a légèrement surestimé l'interaction intermoléculaire qui est modulée par le mouvement de translation en supposant les six fluors au centre de chaque molécule supposée en rotation libre ; cette approximation couramment utilisée quand on applique le modèle de TORREY [67] à des molécules polyatomiques, revient en fait à autoriser au cours des rotations des distances d'approche trop courtes entre certains noyaux de deux molécules voisines et à surestimer légèrement (de 10 à 20 %) l'interaction intermoléculaire moyenne comme cela peut se constater sur les calculs de second moment dans MoF_6 (cf. paragraphe 2.2.A) où le modèle de "rotation libre" donne un second moment 15 % plus grand que le modèle plus réaliste de "rotation isotrope à 6 positions" où

seules certaines orientations relatives des deux molécules voisines sont permises par les effets stériques (effets d'engrenage).

Les résultats peuvent donc bien s'interpréter en supposant que les UF_6 , en réorientation rapide sont animés d'un mouvement de diffusion lent dans le réseau, avec exactement la même vitesse de translation que les molécules MoF_6 .

Le mouvement de translation est légèrement (20 %) plus rapide, à température égale, que dans MoF_6 pur et son enthalpie d'activation est la même que dans MoF_6 pur. Ce léger accroissement de vitesse tend à maintenir constante la vitesse de mouvement à la température de fusion, légèrement plus basse ici que dans MoF_6 pur, conformément à la constatation faite plus haut (Ch. III, paragraphe 1.1.c).

b) Influence de l'interaction spin-rotation - Effet Overhauser

Dans tout ceci, il n'est pas nécessaire, pour rendre compte des résultats, d'ajouter un terme indépendant de la fréquence à $1/T_{1\text{UU}}$. Cependant, si les UF_6 sont dans cette phase cubique en rotation rapide comme les MoF_6 , l'interaction spin-rotation dans les molécules UF_6 peut être un mécanisme de relaxation efficace pour les F_U .

Quelle serait alors la valeur de cette contribution à la relaxation ? Par analogie avec ce que l'on a mesuré dans les hexafluorures purs en phase cubique, elle pourrait avoir les valeurs obtenues en extrapolant à plus basse température celles de la phase liquide et en majorant ce temps de relaxation de 10 à 20 %. Si l'on ajoute alors cette contribution à $1/T_{1\text{UU}}$, on constate que les variations de T_+ et T_- sont faibles (<10 %) (figure 29b).

Par contre, des mesures d'effet Overhauser statique (figure 32) permettent d'atteindre directement le rapport $T_{1\text{UM}}/T_{1\text{UU}}$; dans le domaine $\omega_0 \tau \gg 1$ et si $T_{1\text{SRU}} \gg T_{1\text{UU}}$ diff on a :

$$\rho = \frac{M_\text{U}^z(t)}{M_\text{U}^z(\infty)} = \frac{T_{1\text{UU}} \text{ diff}}{T_{1\text{SRU}}}$$

Quand $\omega_0 \tau$ n'est pas très différent de 1 ou quand $T_{1\text{SRU}} \simeq T_{1\text{UU}} \text{ diff}$, la valeur de ρ dépend de la forme exacte de la densité spectrale et donc du modèle choisi pour le mouvement de diffusion.

Nous avons effectué quelques mesures à 10 Mhz ($\omega_0 \tau \simeq 6$ à 20) et à 30 Mhz ($\omega_0 \tau = 18$ à 45). Les valeurs expérimentales du rapport ρ pour les F_M et les F_U sont données sur la figure 32. On ne peut pas déduire de ces expériences de résultats définitifs : on est encore trop près de la zone $\omega_0 \tau \sim 1$. Cependant l'effet Overhauser observé est nettement différent de celui calculé si l'interaction dipolaire était seule efficace pour la relaxation. Il existe donc certainement une autre contribution à la relaxation de l'aimantation des fluors d' UF_6 ; la valeur de cette interaction est en accord avec ce que l'on peut prévoir pour l'interaction spin-rotation dans UF_6 quand les molécules d' UF_6 changent de vitesse angulaire, en phase plastique, à une fréquence moyenne comparable à celle qui existe dans les liquides. D'après les valeurs expérimentales de ρ et si pour les hexafluorures, le modèle de diffusion de TORREY est valide, on a :

$$0.42 T_{1\text{SRMo}} \leq T_{1\text{SRU}} \leq T_{1\text{SRMo}}$$

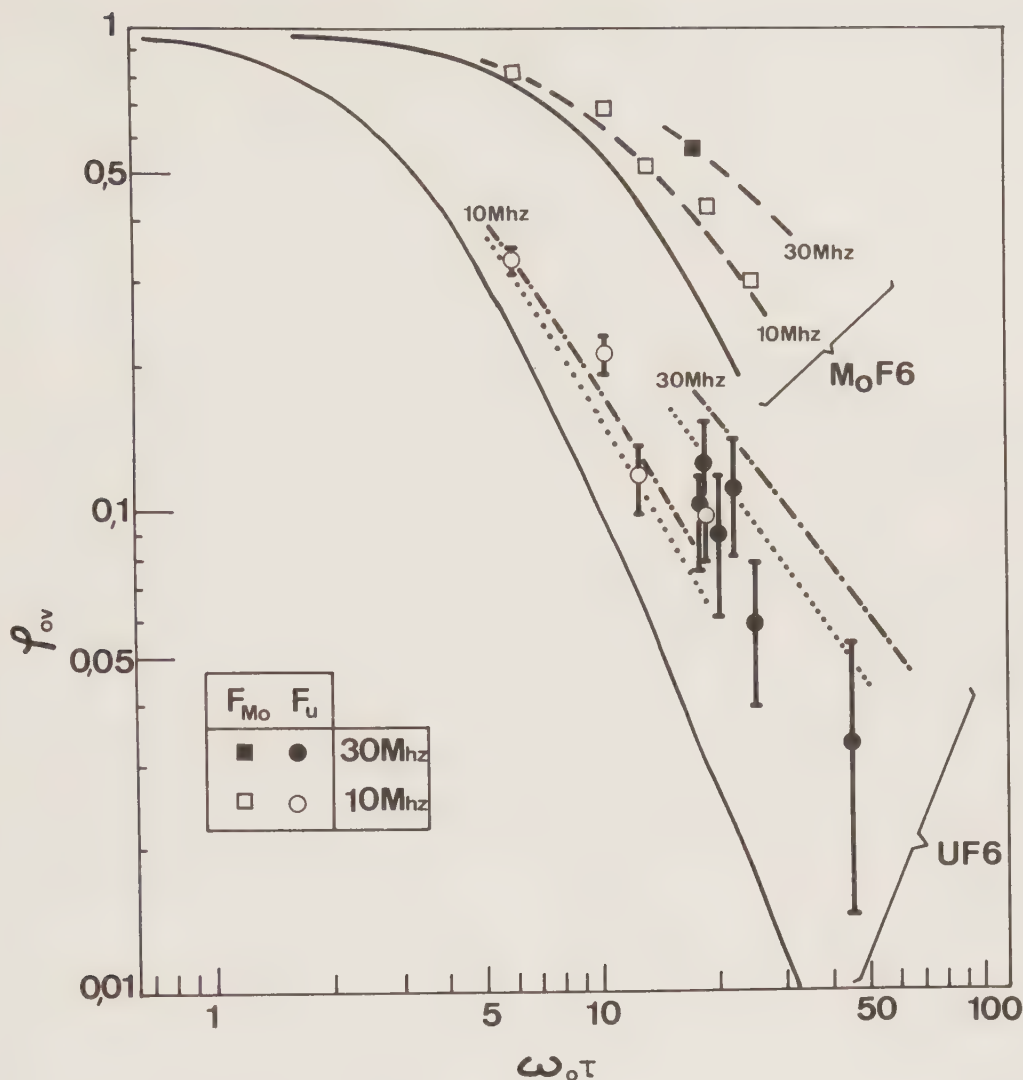


Figure 32 - Amplitude relative $\rho = M^Z(t)/M^Z(\infty)$ de l'une des aimantations à la fin d'une longue impulsion ($\gg T_1, T_2$) à la fréquence de Larmor de l'autre aimantation :

—— interaction dipolaire seule

----- id. mais avec pour T_{1SRMo} les valeurs des figures 29 et 31 ;

..... id. mais avec $T_{1SRU} = T_{1SRMo}$

.-.-. id. mais avec $T_{1SRU} = 0.42 T_{1SRMo}$.

Des mesures à plus haute fréquence permettraient de préciser la valeur de T_{1SRU} . Ainsi, à 60 MHz, on calcule, à 2°C pour UF_6 , $\rho = 0.002$ en l'absence d'interaction spin-rotation et $\rho = 0.08$ avec $T_{1SRU} = T_{1SRMo}^{1/2.5}$. L'écart de ces valeurs étant important, la mesure de l'amplitude Overhauser du signal serait plus significative.

c) Homogénéité de la solution solide.

La loi binomiale appliquée aux 8 premières voisines d'une molécule UF_6 montre

que les probabilités pour une molécule d'avoir un nombre de molécules UF_6 premières voisines très différent de la valeur moyenne $0,08 \times 8 = 0,64$ reste faible si la distribution des

Nombre de premières voisines UF_6	Probabilité
0	0.513
1	0.356
2	0.108
3	0.019
4	0.002

UF_6 dans le réseau est purement aléatoire. On peut se demander si un comportement non idéal de la solution ne pourrait pas exister, qui tiendrait à former des aggrégats de molécules UF_6 .

La présence de paquets de molécules UF_6 immobiles et statiques dans le cristal est exclue par le mouvement de diffusion. On peut cependant envisager une structure d'aggrégats plus dynamique : les molécules UF_6 auraient tendance au cours de leur mouvement de diffusion dans le cristal, à ralentir au voisinage d'autres molécules UF_6 , d'où des zones plus riches en UF_6 avec mouvements plus lents des UF_6 et des zones plus riches en MoF_6 (plus riche s'entendant : par rapport aux concentrations moyennes).

Les effets de la présence de tels aggrégats sur les temps de relaxation vont surtout venir de la diminution de l'importance des termes de relaxation croisée (diminution du nombre de molécules voisines différentes) pour les UF_6 et l'augmentation du temps de corrélation du mouvement des molécules UF_6 . Ces effets se manifesteraient en sens inverse sur le T_+ . Par contre ils vont se manifester dans le même sens pour le T_{2U} : rallonger le temps de corrélation du mouvement des molécules UF_6 ou augmenter le nombre de molécules de même type (plus efficace que les molécules différentes pour relaxer l'aimantation transversale) va raccourcir le T_{2U} . Or le rapport $T_{2U}/T_{2\text{Mo}} = 1.7 \pm 0.1$ est égal aux erreurs d'expériences près à la valeur 1.8 que l'on peut calculer si la répartition des UF_6 dans le réseau est aléatoire. Si l'on suppose des paquets de trois molécules seulement, chacune ayant deux premières voisines, on calcule alors un rapport $T_{2U}/T_{2\text{Mo}} = 1.5$ valeur certainement inférieure au résultat expérimental ce qui permet d'exclure la présence même de petits aggrégats de trois molécules. On peut aussi être certain que la vitesse de diffusion des UF_6 est égale à celle des MoF_6 .

CHAPITRE IV

CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION

INFLUENCE DES DIVERS MODELES DE REORIENTATIONS SUR LES VALEURS DES TEMPS DE RELAXATION

On a regroupé dans ce chapitre tous les calculs de temps de relaxation effectués pour interpréter les résultats des mesures dans les hexafluorures.

Les fonctions de corrélation d'un hamiltonien fluctuant dépendent du type du mouvement moléculaire. Plusieurs modèles différents peuvent être proposés pour les mouvements de réorientation - Une méthode utilisant la théorie des groupes a été récemment développée par RIGNY [108], qui permet de tirer le meilleur parti des symétries des molécules et de leurs réorientations - On peut alors traiter simultanément, sans augmentation importante du temps de calcul plusieurs modèles de mouvement. On présentera d'abord cette méthode en l'appliquant au calcul des fonctions de corrélation qui interviennent dans l'expression des vitesses de relaxation.

Pour obtenir des expressions directement applicables au calcul numérique, on a du descendre dans le détail, peut-être un peu au détriment de la clarté ; mais des exemples simples sont fournis par l'application aux réorientations des hexafluorures. On distingue les termes intramoléculaires et les termes intermoléculaires - Les corrélations éventuelles entre les mouvements des molécules sont envisagées dans leurs effets sur les seconds moments.

C'est après ce travail préliminaire que l'on présente le calcul des vitesses de relaxation dans les modèles de "collisions faibles" ou de "collisions fortes". On trouvera en particulier le calcul du T_D dans le domaine ($\omega_D \tau \ll 1$) qui n'avait jamais encore été effectué de façon complète.

Les calculs numériques des vitesses de relaxation dans les hexafluorures ont été réalisés sur l'ordinateur IBM - 360-91 de SACLAY.

IV.1 - MODELES DE MOUVEMENT ET FONCTION DE CORRELATION

Le calcul des vitesses de relaxation dans le cas des mouvements rapides ($\omega_D \tau \ll 1$) fait intervenir les fonctions de corrélation (1.2) des hamiltoniens de perturbation fluctuants, tandis que les seconds moments des raies d'absorption font intervenir les valeurs moyennes des termes séculaires du couplage dipolaire (A.17). Ces quantités dépendent du modèle choisi pour le mouvement.

IV.1.1. Termes intramoléculaires

A - Réorientations d'une molécule (modèles)

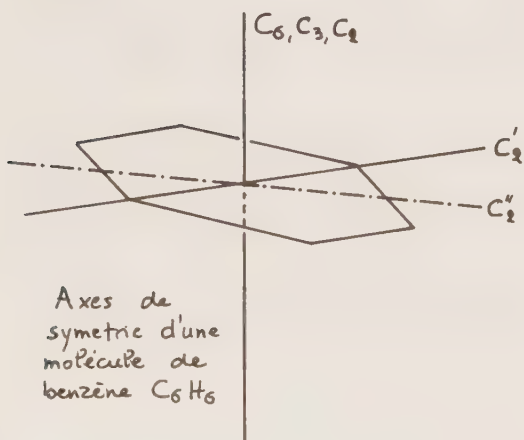
Une molécule dans un cristal peut sous l'effet de l'agitation thermique effectuer des réorientations entre un certain nombre d'orientations énergiquement équivalentes et qui ne diffèrent que par le changement de direction d'un ou de plusieurs vecteurs joignant deux atomes de la molécule.

Ces réorientations peuvent se décrire comme des rotations R de la molécule, considérée comme un corps solide, autour de certains de ses axes de symétrie.

On définit le temps moyen τ_v qui sépare deux quelconques des n_v rotations de la classe Q_v du groupe de symétrie de la molécule. Ces temps τ_v peuvent être très différents (c'est le cas du benzène, par exemple où les rotations autour de l'axe C_6 de la molécule sont bien plus faciles que celles autour des axes C'_2 ou C''_2).

Si la molécule en réorientation passe par un état excité où elle reste suffisamment longtemps pour perdre mémoire de son orientation initiale, retombant ensuite avec des probabilités égales dans l'une des N orientations possibles (correspondant à l'orientation initiale par l'une des N rotations du groupe G), les τ_v auront la même valeur pour toutes les classes de rotations Q_v . On désignera ce modèle par "réorientation avec perte de mémoire".

Si, au contraire seules les réorientations vers les orientations voisines de l'orientation initiale sont permises, les τ_v d'une classe seront beaucoup plus courts que ceux des autres classes (ainsi on peut considérer dans le benzène, les rotations C_6^{+1} plus probables que les rotations C_3^{+1} ou C_2 ; elles le sont certainement bien plus que les rotations C'_2 ou C''_2). On désignera ce modèle par "réorientation sans perte de mémoire". Dans le cas de molécules non cycliques, il faut en outre définir quelles sont les rotations les plus probables. Pour les hexafluorures MF_6 on considérera que ce sont les 8 rotations C_3^{+1} de $\pm 2\pi/3$ autour de l'un des quatre axes C_3 de la molécule (réorientation "isotrope" à six positions pour les fluors).



B - Fonctions de corrélation - Définition et généralités.

Nous ne considérerons ici en détail que le calcul des fonctions de corrélation de l'hamiltonien dipolaire (A.4). En le décomposant en somme sur les paires de spins, on fait apparaître des fonctions de corrélation du type :

$$\begin{aligned}
 G_{ab}(\tau) &= \langle f_{1a}(t) f_{1b}^*(t+\tau) \rangle \\
 &= \langle f_a(t) f_b^*(t+\tau) \rangle - \langle f_a \rangle \langle f_b^* \rangle
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

où les fonctions f_a et f_b sont les $A_{ij}^{(m)}$ dont les valeurs sont attachées aux positions des paires formées par les spins i et j : si la fonction f_a peut prendre les valeurs $\varphi'_1, \dots, \varphi'_{N_a}$ et la fonction f_b les valeurs $\varphi_1, \dots, \varphi_{N_b}$ on peut écrire

$$G_{ab}(\tau) = \sum_{Mo, Lo, L} p_a(Mo) \varphi'_{Mo} \pi_{ab}(Mo, Lo) p_{LoL}(\tau) \varphi_L^* - \sum_{M, L} p_a(M) \varphi'_M p_b(L) \varphi_L^* \quad (4.2)$$

où $p_a(Mo)$ est la probabilité pour que f_a vaille φ'_{Mo} ; $p_b(L)$ celle pour que f_b vaille φ_L ; tandis que $\pi_{ab}(Mo, Lo)$ est la probabilité pour que la fonction f_b ait la valeur φ_{Lo} si la fonction f_a a la valeur φ'_{Mo} ; $p_{LoL}(t)$ est la probabilité pour que f_b vaille φ_L à l'instant t si elle valait φ'_{Lo} à l'instant zéro.

Au cours du mouvement, un certain nombre de spins vont devenir équivalents : ce seront par exemple, les spins situés au sommet d'un triangle équilatéral pour des rotations R_3 autour de l'axe de symétrie C_3 de ce triangle, ou bien les spins situés aux sommets d'un octaèdre quand le mouvement consiste en des réorientations $R_p^{m'}$ autour des axes de symétrie C_p de l'octaèdre (réorientation "isotrope" pour les fluors). Au lieu de calculer simplement une fonction de corrélation $G_{ijk}(t)$ on peut effectuer les sommes des fonctions de corrélation $G_{ijk}(t)$ sur les spins, i, j et k équivalents au cours du mouvement. Les expressions des fonctions de corrélation se simplifient alors notablement. Ainsi, dans le cas des molécules octaédriques en réorientation "isotrope", on pourra effectuer d'abord les sommes sur les atomes par molécule, puis effectuer des sommes sur les molécules du réseau.

Le calcul des fonctions de corrélation se simplifie si l'on tient compte des propriétés de symétrie des molécules et des mouvements de réorientation. En utilisant la théorie des groupes, RIGNY a pu donner une méthode générale [108] pour calculer les probabilités $p_{LoL}(t)$ et les fonctions de corrélation. Nous rappelons brièvement cette méthode et l'appliquons au calcul des fonctions de corrélation sous une forme plus analytique et détaillée directement utilisable pour les calculs numériques.

C - Calcul des probabilités $p_{LoL}(t)$ pour les termes intramoléculaires.

Soit une fonction f de la position d'un atome (ou d'une paire d'atomes) à N valeurs $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ correspondant aux N positions d'une molécule. On fait l'hypothèse que la molécule se réoriente en effectuant des sauts aléatoires $R_v^{(1)}$ de $2\pi/v$ autour de ses axes de symétrie C_v ; on désigne par τ_v le temps moyen qui sépare deux rotations quelconques consécutives de la classe Q_v . Sous l'effet de ces sauts la fonction f va évoluer dans le temps.

Si l'on considère un ensemble de fonctions f (dépendantes chacune d'une molécule différente), qui ont toutes à l'instant initial la valeur φ_{Lo} , on désigne par $F_{Lo}(t)$ leur valeur moyenne statistique à l'instant t :

$$F_{Lo}(t) = \sum_L p_{LoL}(t) \varphi_L \quad (4.4)$$

avec $F_{Lo}(0) = \varphi_{Lo}$ et donc $p_{LoL}(0) = \delta(L, Lo)$

Les $p_{LoL}(t)$ forment la base d'une représentation du groupe des opérations de symétrie de la molécule. Cette représentation peut être réduite par une transformation unitaire

$$q_{L_0, L}^{\mu}(t) = \sum_L \beta_{K, L}^{\mu} p_{L_0 L}(t) \quad (4.5)$$

$$\psi_K^{\mu} = \sum_L \beta_{K, L}^{\mu *} \varphi_L \quad (4.6)$$

$$\text{soit } F_{L_0}(t) = \sum_{\mu, K} q_{L_0, K}^{\mu} \psi_K^{\mu} \quad (4.7)$$

où K désigne le $K^{\text{ième}}$ vecteur qui sous-tend la représentation irréductible Γ_{μ} . L'évolution des probabilités sous l'effet des n_{ν} réorientations R de la classe Q_{ν} est régie par l'équation

$$\overrightarrow{p_L(t+dt)} = \overrightarrow{p_L(t)} \left(1 - \frac{dt}{\tau_{\nu}}\right) + \frac{dt}{n_{\nu} \tau_{\nu}} \sum_{R \in Q_{\nu}} R \overrightarrow{p_L(t)} \quad (4.8)$$

$$\text{soit } \overrightarrow{p_{L_0}(t)} = \frac{1}{\tau_{\nu}} \left(1 - \frac{1}{n_{\nu}} \sum_{R \in Q_{\nu}} R\right) \overrightarrow{p_L(t)} \quad (4.9)$$

Dans la représentation irréductible, la matrice $\sum_{R \in Q_{\nu}} R$ est diagonale et multiple de l'unité :

$$\sum_{R \in Q_{\nu}} R q_{L_0, K}^{\mu}(t) = n_{\nu} \frac{\chi_{\nu}^{\mu}}{\chi_E^{\mu}} q_{L_0, K}^{\mu}(t) \quad (4.10)$$

où χ_{ν}^{μ} est le caractère de la classe Q_{ν} dans la représentation irréductible Γ_{μ} ; n_{ν} est la dimension de la classe Q_{ν} et E désigne la classe identité. Il vient alors :

$$q_{L_0, K}^{\mu}(t) = q_{L_0, K}^{\mu}(0) \exp(-t/\tau_{\nu}^{\mu}) \quad (4.11)$$

avec

$$(\tau_{\nu}^{\mu})^{-1} = \lambda_{\nu}^{\mu} (\tau_{\nu})^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda_{\nu}^{\mu} = 1 - \frac{\chi_{\nu}^{\mu}}{\chi_E^{\mu}} \quad (4.12)$$

La condition initiale $F_{L_0}(0) = \varphi_{L_0}$ entraîne $q_{L_0, K}^{\mu} = \beta_{K, L_0}^{\mu}$ c'est-à-dire finalement

$$p_{L_0, L}(t) = \sum_{\mu, K} \beta_{K, L}^{\mu *} \beta_{K, L_0}^{\mu} \exp(-t/\tau_{\nu}^{\mu}) \quad (4.13)$$

où

$$F_{L_0}(t) = \sum_{\mu, K} \beta_{K, L_0}^{\mu} \psi_K^{\mu} \exp(-t/\tau_{\nu}^{\mu}) \quad (4.14)$$

D - Fonction d'autocorrélation

La fonction d'autocorrélation $G_{aa}(t) = \langle f_{1a}(0) f_{1a}^*(t) \rangle$ se calcule alors très facilement ; on a

$$\pi_{aa} (M_0, L_0) = \delta (M_0, L_0)$$

et

$$\sum_{L_0} p_a (L_0) \varphi_{L_0} = \frac{1}{N} \sum_{L_0} \varphi_{L_0} = \frac{1}{N} \sum_{L_0, \mu, K} \beta_{K, L_0}^{\mu} \psi_K^{\mu} \quad (4.15)$$

soit finalement

$$G_{aa} (t) = \frac{1}{N} \sum_{\mu, K} \left| \psi_K^{\mu} \right|^2 \exp - t / \tau_{\nu}^{\mu} \quad (4.16)$$

La fonction d'autocorrélation est donc une somme d'exponentielles. Les constantes de temps τ_{ν}^{μ} des exponentielles se déduisent simplement par la relation (4.12) des fréquences τ_{ν}^{-1} des réorientations. Les coefficients de ces exponentielles sont des produits de combinaisons linéaires (4.6) des diverses valeurs que peut prendre la fonction f_a . Si des réorientations appartenant à plusieurs classes Q_{ν} différentes sont possibles, il suffit de remplacer τ_{ν}^{μ} par $\sum_{\nu} \tau_{\nu}^{\mu}$

$$G_{aa} (t) = \frac{1}{N} \sum_{\mu, K} \left| \psi_K^{\mu} \right|^2 \exp \left\{ - t \sum_{\nu} (\tau_{\nu}^{\mu})^{-1} \right\} \quad (4.17)$$

Un cas remarquable est celui où toutes les rotations du groupe de symétrie de la molécule sont équiprobables, deux rotations quelconques successives étant séparées par un temps moyen τ_m (c'est le modèle "avec perte de mémoire"); deux rotations quelconques successives de la classe étant séparées par :

$$\tau_{\nu} = N \tau_m / n_{\nu} \quad (4.18)$$

La relation

$$\sum_{\nu} n_{\nu} \chi_{\nu}^{\mu} = \delta (\Gamma_{\mu}, \Gamma_1) N \quad (4.19)$$

conduit alors à

$$\sum_{\nu \in G} (\tau_{\nu}^{\mu})^{-1} = \tau_m^{-1}$$

quelque soit Γ_{μ} (différent de Γ_1). Quelque soit le groupe de symétrie, la fonction d'autocorrélation se met alors sous la forme très simple :

$$G_{aa} (t) = \left\{ \left| \frac{1}{N} \sum_L \varphi_L^2 \right|^2 - \frac{1}{N} \sum_L \left| \varphi_L \right|^2 \right\} \exp (-t / \tau_m) \quad (4.20)$$

elle est simplement exponentielle.

E - Cas des hexafluorures en réorientation "isotrope"

Les termes de couplage dipolaire $A_{ij}^{(m)}$ intramoléculaires sont de deux sortes : ceux qui sont liés aux vecteurs arêtes de la molécule peuvent prendre six valeurs différentes *

* Il y a en fait 24 paires ij , mais seulement 6 orientations distinctes : les arêtes de l'octaèdre sont parallèles deux par deux, et l'on a de plus $A_{ij} = A_{ji}$.

qui forment une base pour les représentations $\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4^{**}$ du groupe O; ceux qui sont liés aux vecteurs axes de la molécule peuvent prendre trois valeurs différentes qui forment une base pour les représentations $\Gamma_1 + \Gamma_3$ du groupe O. Les coefficients $\beta_{K,L}^\mu$ des transformations unitaires qui réduisent ces représentations sont données pour le groupe O dans la table 11.

En faisant la somme sur les (24+6) paires de spins de la molécule $\mathfrak{M}_1$, il vient

$$\begin{aligned}
 G_2(\mathfrak{M}_1 \mathfrak{M}_2) &= \sum_{(ij) \in \mathfrak{M}_1} G_{ijij}(t) \\
 &= 4 \sum_{\substack{\mu, K \\ \mu \notin \Gamma_1}} \left| \psi_K^\mu(\text{arêtes}) \right|^2 \exp(-t/\tau_\nu^\mu(\text{arêtes})) \\
 &\quad + 2 \sum_{\substack{\mu, K \\ \mu \notin \Gamma_1}} \left| \psi_K^\mu(\text{axes}) \right|^2 \exp(-t/\tau_\nu^\mu(\text{axes})) \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

$$\text{où} \quad \psi_K^\mu = \sum_{(ij)} \beta_{K,(ij)}^\mu A_{ij}^{(m)} \quad (4.22)$$

La notation $G_2(\mathfrak{M}_a \mathfrak{M}_b)$ désigne la somme sur tous les spins des molécules $\mathfrak{M}_a$ et $\mathfrak{M}_b$ de la fonction d'autocorrélation pour une paire de spins dont l'un appartient à la molécule $\mathfrak{M}_a$ et l'autre à la molécule $\mathfrak{M}_b$. Les λ_ν^μ sont donnés pour le groupe O dans la table 12. A titre d'exemple, pour des réorientations autour des axes C_3 de l'octaèdre, à la fréquence moyenne τ_3^{-1} on a, en utilisant les relations (4.20), (4.21) et les tableaux 11 et 12 :

$$\begin{aligned}
 G_2(\mathfrak{M}_1 \mathfrak{M}_1) &= \left\{ 2[(A_{12} - A_{15})^2 + (A_{23} - A_{26})^2 + (A_{34} - A_{31})^2] \exp(-t/\tau_3) \right. \\
 &\quad + \left[\frac{1}{3}(2A_{12} + 2A_{15} - A_{23} - A_{26} - A_{34} - A_{31})^2 + (A_{23} + A_{25} - A_{34} - A_{31})^2 \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{3}(2A_{14} - A_{25} - A_{36})^2 + (A_{25} - A_{36})^2 \right] \exp(-3t/2\tau_3) \right\} \quad (4.23)
 \end{aligned}$$

tandis que pour des réorientations avec perte de mémoire, on aurait :

$$\begin{aligned}
 G_2(\mathfrak{M}_1 \mathfrak{M}_1) &= \left\{ \sum_{(ij)\text{arêtes}} |A_{ij}|^2 - \frac{1}{24} \left| \sum_{(ij)\text{arêtes}} A_{ij} \right|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{(ij)\text{axes}} |A_{ij}|^2 - \frac{1}{6} \left| \sum_{(ij)\text{axes}} A_{ij} \right|^2 \right\} \exp(-t/\tau_m) \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

** On suit ici pour les groupes de symétrie et les représentations, les notations de KOSTER [111]

(a)

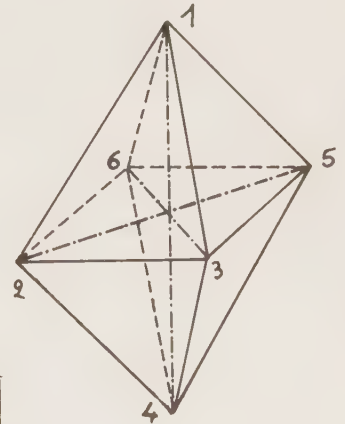
		Quantités attachées à la direction d'un vecteur arête							
		12	15	23	26	34	31	K	μ
Γ_4	1	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	1	Γ_5
	2	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	2	
	3	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	3	
Γ_3	1	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{3}$	1	Γ_3
	2	0	0	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$-1/2$	2	
Γ_1	1	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	1	Γ_1
μ	K	1	4	2	5	3	6		
Quantités attachées à la position d'un fluor									

Tableau 11

Coefficients $\beta_{K,L}^\mu$ de la matrice unitaire qui réduit la représentation du groupe de symétrie O d'une molécule octaédrique quand les quantités f sont attachées aux directions des arêtes (a) ou des axes C_4 de la molécule (b) ou encore à la position des sommets de l'octaèdre (a); on a numéroté les sommets de l'octaèdre de telle sorte que pour deux sommets opposés i et i', $|n_i - n_{i'}| = 3$ (c)

		Quantités attachées à la direction d'un grand axe		
μ	K	14	25	36
Γ_1	1	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
Γ_3	1	$\sqrt{2/3}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
	2	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$

(c)



μ	ν	C_3^{+1}	C_4^{+1}	C_4^2	C_2^1
Γ_1		0	0	0	0
Γ_3		$3/2$	1	0	1
Γ_4		1	$2/3$	$4/3$	$4/3$
Γ_5		1	$4/3$	$4/3$	$2/3$
n_ν		8	6	3	6

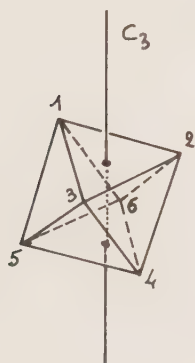
Tableau 12 - Coefficients λ_ν^μ pour le groupe O.

Les champs électroniques fluctuants dûs à l'anisotropie du déplacement chimique dépendent de la direction des liaisons métal-fluor; leur fonction de corrélation sera donc de la même forme que pour les couplages dipolaires entre spins situés sur un même axe.

F - Cas des hexafluorures en réorientation autour d'un seul axe

Si les réorientations ont lieu autour d'un seul axe de la molécule, le groupe des rotations est C_3 mais comme l'on a toujours $\tau_{(C_3^{+1})} = \tau_{(C_3^{-1})}$ il est en fait préférable de considérer le groupe D_3 d'où l'on exclut les rotations C_2' et C_2'' { $\tau_{(C_2')^\mu} = \tau_{(C_2'')^\mu} = \infty$ quelque soit Γ_μ }. Ceci permet d'éviter représentations et caractères imaginaires.

Si les vecteurs intramoléculaires axes de la molécule sont toujours équivalents par le mouvement, les vecteurs arêtes ne le sont plus; il faut les considérer par groupes de trois : ceux qui sont perpendiculaires à l'axe de rotations : (12), (23), (31) et les autres (15), (26), (34).



Chaque ensemble de trois telles quantités $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ forme la base d'une représentation du groupe D_3 , qui réduite, se transforme comme $\Gamma_1 + \Gamma_3$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \quad \psi_1 &= (1/\sqrt{3}) (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \\ \Gamma_3 \quad \begin{cases} \psi_2 &= (1/\sqrt{2}) (\varphi_1 - \varphi_2) \\ \psi_3 &= (1/\sqrt{2}) (\varphi_2 - \varphi_3) \end{cases} \end{aligned} \quad (4.25)$$

et l'on a alors

$$G(t) = \left\{ |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 \right\} \exp(-t/\tau_{C_3}^{\Gamma_3}) \quad (4.26)$$

$$\text{avec } \chi_{C_3}^{\Gamma_3} = -1; \chi_E^{\Gamma_3} = 2, \text{ soit } \lambda_{C_3}^{\Gamma_3} = 3/2$$

$$\text{d'où } G(t) = \left\{ (\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) - \frac{1}{3} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)^2 \right\} \exp(-3t/2\tau_3) \quad (4.27)$$

si les réorientations ont lieu autour de l'axe C_3 , à la fréquence moyenne τ_3^{-1} . Si les réorientations ont lieu "avec perte de mémoire", à la fréquence τ_m^{-1} , il vient :

$$G(t) = \left\{ (\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) - \frac{1}{3} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)^2 \right\} \exp(-t/\tau_m) \quad (4.28)$$

4.1.2. Termes intermoléculaires

A - Mouvements relatifs de deux molécules voisines (Modèles)

Les mouvements de deux molécules peuvent être parfaitement "indépendants" : l'instant et le type de la réorientation d'une molécule ne dépend absolument pas du mouvement de l'autre molécule.

Il peut aussi se faire que les réorientations de deux molécules voisines aient toujours lieu en même temps :

- Si le type des réorientations effectuées à cet instant est indépendant, on dira que les mouvements des molécules sont simplement "concertés".

- Si au contraire il existe une correspondance biunivoque entre les réorientations des deux molécules on parlera de "corrélation" entre les mouvements de ces deux molécules.

Il est évident, dans ces deux derniers cas, que la corrélation (ou concertation), entre les mouvements des molécules, décroît certainement avec la distance ; mais il n'est pas nécessaire de tenir compte de cet effet spatial, car la R.M.N. n'est sensible qu'aux interactions dipolaires à courte distance (décroissance en r_{ij}^{-6}) et ne sera sérieusement affectée que par les mouvements des premiers (et seconds) voisins.

Remarquons ici que l'on parle, en R.M.N., de "corrélation" dans plusieurs cas qu'il faut bien distinguer :

a) les "corrélations" entre champs magnétiques $h_i(t)$ et $h_j(t)$ [105, 110] ou interaction quadrupolaires $Q_i(t)$ et $Q_j(t)$ [109] fluctuantes que voient deux spins i et j ; on arrive dans ce cas à des relations simples entre les temps de relaxation T_Z et T_D ;

b) la "corrélation" entre le mouvement de plusieurs spins $i, j, k, \dots$ (cette corrélation est toujours très forte si ces spins appartiennent à une même molécule et dépend du modèle du mouvement si ces spins appartiennent à des molécules différentes). C'est ce type de corrélation qui intervient quand la relaxation nucléaire est due aux interactions dipolaires intermoléculaires et que nous envisagerons ici.

B - Calcul des fonctions d'autocorrélation pour les termes intermoléculaires.

Considérons maintenant une quantité fonction des positions $e_i^{(1)}$ et $e_j^{(2)}$ de deux atomes i et j , appartenant l'un à la molécule $\mathcal{M}_1$, l'autre à la molécule $\mathcal{M}_2$; on considère des molécules identiques.

Pour les atomes de chaque molécule, il existe N positions e_i ($i = 1, \dots, N$) se déduisant les unes des autres par les rotations du groupe G des réorientations de la molécule considérée. Ces positions e_i forment la base à N dimensions d'une représentation du groupe G qui peut être réduit en introduisant les combinaisons linéaires :

$$\mathcal{E}_K^\mu = \sum_i \beta_{K,i}^\mu e_i \quad (4.29)$$

La quantité f peut prendre N^2 valeurs φ_{ij} liées aux N^2 couples de positions $(e_i^{(1)}, e_j^{(2)})$.

Pour établir l'équation d'évolution des $\overrightarrow{p_{ij}(t)}$ analogue à (4.30), il faut distinguer les trois types de mouvements intramoléculaires :

- Les mouvements des molécules $\mathcal{M}_1$ et $\mathcal{M}_2$ sont "indépendants"; les rotations des groupes G_1 et G_2 agissent indépendamment, sur chaque molécule, aux fréquences moyennes $\tau_{v_1}^{-1}$ et $\tau_{v_2}^{-1}$

$$\begin{aligned} \overrightarrow{p_{ij}(t+dt)} &= \overrightarrow{p_{ij}(t)} \left(1 - \frac{dt}{\tau_{v_1}} - \frac{dt}{\tau_{v_2}} \right) \\ &+ \left(\frac{dt}{n_{v_1} \tau_{v_1}} \sum_{R_1 \in Q_{v_1}} R_1 + \frac{dt}{n_{v_2} \tau_{v_2}} \sum_{R_2 \in Q_{v_2}} R_2 \right) \overrightarrow{p_{ij}(t)} \end{aligned} \quad (4.31)$$

- Les mouvements de M_1 et M_2 sont "concertés"; les rotations des groupes G_1 et G_2 sont encore indépendantes; on impose seulement qu'il y ait toujours simultanément une rotation de G_1 et une rotation de G_2 , on considérera ici le cas où ces deux rotations appartiennent à la même classe :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{p_{ij}(t+dt)} &= \overrightarrow{p_{ij}(t)} \left(1 - \frac{dt}{\tau_v}\right) \\ &+ \frac{dt}{n_v \tau_v} \sum_{\substack{R_1 \in Q_{v_1} \\ R_2 \in Q_{v_2}}} R_1 R_2 \overrightarrow{p_{ij}(t)} \end{aligned} \quad (4.32a)$$

(R_1 et R_2 qui agissent sur deux molécules différentes commutent), ou celui des réorientations avec perte de mémoire :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{p_{ij}(t+dt)} &= \overrightarrow{p_{ij}(t)} \left(1 - \frac{dt}{\tau_m}\right) \\ &+ \frac{dt}{N \tau_m} \sum_{\substack{R_1 \in G_1 \\ R_2 \in G_2}} R_1 R_2 \overrightarrow{p_{ij}(t)} \end{aligned} \quad (4.32b)$$

- Si les mouvements sont "corrélés", toute rotation d'une molécule a lieu en même temps que la rotation correspondante de l'autre molécule

$$\begin{aligned} \overrightarrow{p_{ij}(t+dt)} &= \overrightarrow{p_{ij}(t)} \left(1 - \frac{dt}{\tau_v}\right) \\ &+ \frac{dt}{n_v \tau_v} \sum_{R_1 \in Q_{v_1}} R_1 R_2(R_1) \overrightarrow{p_{ij}(t)} \end{aligned} \quad (4.33)$$

où $R_2(R_1)$ désigne la rotation R_2 de G_2 correspondant à R_1 ; on écrirait d'ailleurs aussi bien

$$\sum_{R_2 \in Q_{v_2}} R_2 R_1(R_2)$$

Pour résoudre ces systèmes, il faut distinguer deux cas :

- Si les mouvements sont indépendants ou simplement concertés, les positions $e_i^{(1)}$ et $e_j^{(2)}$ sont modifiées, indépendamment par les rotations R_1 et R_2 . Le couple $(e_i^{(1)}, e_j^{(2)})$ forme la base d'une représentation à N^2 dimensions pour les groupes G_1 et G_2 simultanément, qui peut être réduite en prenant pour base les combinaisons linéaires

$$\xi_{K_1, K_2}^{\mu_1, \mu_2} = \sum_{i, j} \beta_{K_1, i}^{\mu_1*} \beta_{K_2, j}^{\mu_2*} (e_i^{(1)}, e_j^{(2)}) \quad (4.34)$$

on construit par la même transformation les

$$\psi_{K_1, K_2}^{\mu_1, \mu_2} = \sum_{i, j} \beta_{K_1, i}^{\mu_1*} \beta_{K_2, j}^{\mu_2*} \varphi_{ij} \quad (4.35)$$

et les

$$q_{K_1 K_2}^{\mu_1, \mu_2} = \sum_{i, j} \beta_{K_1, i}^{\mu_1} \beta_{K_2, j}^{\mu_2} p_{ij}(t) \quad (4.36)$$

On obtient alors immédiatement, comme pour les termes intramoléculaires :

$$G_{ij \, ij}(t) = \sum_{\substack{\mu_1, \mu_2 \\ K_1, K_2}} \left| \psi_{K_1, K_2}^{\mu_1, \mu_2} \right|^2 \exp(-t/\tau^{\mu_1, \mu_2}) \quad (4.37)$$

avec

$$1/\tau^{\mu_1 \mu_2} = \sum_{v_1} \frac{1}{\tau_{v_1}} \left(1 - \frac{\chi_{v_1}^{\mu_1}}{\chi_E^{\mu_1}} \right) + \sum_{v_2} \frac{1}{\tau_{v_2}} \left(1 - \frac{\chi_{v_2}^{\mu_2}}{\chi_E^{\mu_2}} \right) = \sum_{v_1} \frac{\lambda_{v_1}^{\mu_1}}{\tau_{v_1}} + \sum_{v_2} \frac{\lambda_{v_2}^{\mu_2}}{\tau_{v_2}} \quad (4.38)$$

pour les mouvements "indépendants" ;

$$1/\tau^{\mu_1 \mu_2} = \left(1 - \frac{\chi_v^{\mu_1} \chi_v^{\mu_2}}{\chi_E^{\mu_1} \chi_E^{\mu_2}} \right) \quad 1/\tau_v = \lambda_v^{\mu_1 \mu_2} / \tau_v \quad (4.39)$$

pour les mouvements "concertés" avec réorientations par rotations de la classe Q_v uniquement, et

$$1/\tau^{\mu_1 \mu_2} = \left\{ 1 - \frac{1}{N^2} \left(\sum_{v_1} \frac{n_{v_1} \chi_{v_1}^{\mu_1}}{\chi_E^{\mu_1}} \right) \left(\sum_{v_2} \frac{n_{v_2} \chi_{v_2}^{\mu_2}}{\chi_E^{\mu_2}} \right) \right\} \frac{1}{\tau_m} \equiv \frac{1}{\tau_m} \quad (4.40)$$

$$\text{quelque soit } (\Gamma_{\mu_1}, \Gamma_{\mu_2}) \neq (\Gamma_1, \Gamma_1)$$

pour les mouvements "concertés" avec perte de mémoire.

- Si les mouvements sont "corrélés", toute rotation qui agit sur la position de l'atome i agit aussi sur celle de l'atome j . Les couples de position $(e_i^{(1)}, e_j^{(2)})$ forment alors la base d'une représentation à N^2 dimensions pour le groupe G qui peut être réduite en introduisant N^2 combinaisons linéaires

$$\theta_{K_{12}}^{\mu_{12}} = \sum_{i, j} \beta_{K_{12}, i, j}^{\mu_{12}} (e_i^{(1)}, e_j^{(2)}) \quad (4.41)$$

Cette représentation est le produit direct par elle-même de la représentation à N dimensions dont la base est $\mathcal{E}_K^{\mu}$ (4.29). On a :

$$\beta_{K_{12},i,j}^{\mu_{12}} = \sum_{\substack{\mu_1 \mu_2 \\ K_1 K_2 \\ 1 2}} C_{K_{12},K_1,K_2}^{\mu_{12},\mu_1,\mu_2} \beta_{K_1,i}^{\mu_1} \beta_{K_2,j}^{\mu_2} \quad (4.43)$$

(Les coefficients de couplage $C_{K_{12},K_1,K_2}^{\mu_{12},\mu_1,\mu_2}$ se trouvent par exemple dans les tables de KOSTER et al. [111]. On introduit :

$$\psi_{K_{12}}^{\mu_{12}} = \sum_{i,j} \beta_{K_{12},i,j}^{\mu_{12}} \varphi_{ij} \quad (4.44)$$

On aura encore :

$$G_{ijij}(t) = \sum_{\mu_{12}} \left| \varphi_{K_{12}}^{\mu_{12}} \right|^2 \exp(-t/\tau_{\nu}^{\mu_{12}}) \quad (4.45)$$

avec

$$1/\tau_{\nu}^{\mu_{12}} = \left(1 - \frac{\chi_{\nu}^{\mu_{12}}}{\chi_E^{\mu_{12}}} \right) 1/\tau_{\nu} = \lambda_{\nu}^{\mu_{12}}/\tau_{\nu} \quad (4.46)$$

Quand toutes les rotations du groupe sont équiprobables (perte de mémoire), et que les rotations des deux molécules sont simultanées, la fonction de corrélation est exponentielle et a la même valeur, que les mouvements soient "concertés" ou "corrélés" :

$$G_{ijij}(t) = \left\{ \left| \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \varphi_{ij} \right|^2 - \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \left| \varphi_{ij} \right|^2 \right\} \exp(-t/\tau_m)$$

C - Termes constants

Ainsi, pour les termes intramoléculaires, comme pour les termes intermoléculaires, la fonction de corrélation est une somme de termes qui décroissent exponentiellement. En fait, certaines constantes de temps sont infinies : c'est toujours le cas, indépendamment de la classe de rotations considérée pour la représentation invariante Γ_1 ; c'est parfois le cas, pour d'autres représentations et certaines classes de rotations. La somme de ces termes est la valeur $G(\infty)$ de la fonction de corrélation pour $t = \infty$. Comme l'on désire des fonctions de corrélation nulles pour $t = \infty$, on retranchera ces termes constants des fonctions de corrélation. Dans la suite, pour les fonctions de corrélation, il sera implicite que les sommations sur les représentations s'étendent à toutes celles pour lesquelles $\Gamma_{\mu} \neq \Gamma_1$. Notons aussi que la somme des termes constants d'une fonction d'autocorrélation est égale au carré de la valeur moyenne de la fonction f : $|\langle f \rangle|^2$ et donc proportionnelle au second moment en présence du mouvement si les φ_{ij} sont les termes $A_{ij}^{(o)}$ (A.6) de l'hamiltonien dipolaire.

D - Cas des hexafluorures en réorientation "isotrope"

Les six positions d'un atome de fluor d'une molécule forment la base d'une représentation du groupe de rotations qui, réduite, se transforme comme $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4$. Si les

mouvements sont simplement "concertés" ou "indépendants", on formera par les relations (4.34 - 36) les quantités qui réduisent simultanément les groupes des rotations des deux molécules. On donne dans le tableau 13 les coefficients λ_{ν}^{μ} définis par $\lambda_{\nu}^{\mu} = \tau_{\nu} / \tau_{\nu}^{\mu}$ pour les réorientations sans perte de mémoire (4.38, 4.39, 4.40 et 4.46), et par $\lambda_m^{\mu} = \sum_{\nu} \frac{n_{\nu} \lambda_{\nu}^{\mu}}{N}$ pour les réorientations avec perte de mémoire.

Si les mouvements sont "corrélés", on formera par les relations (4.43) et (4.44) les combinaisons linéaires qui réduisent le groupe des rotations qui agit sur les deux molécules à la fois : $(\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4) \otimes (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4)$ se transforme comme $3\Gamma_1 + \Gamma_2 + 4\Gamma_3 + 5\Gamma_4 + 3\Gamma_5$. Les valeurs correspondantes de λ_{ν}^{μ} et λ_m^{μ} sont données dans le tableau 13.

E - Cas des hexafluorures en réorientation autour d'un seul axe C_3 .

Il faut, dans ce cas, considérer les ensembles de trois atomes d'une molécule qui s'échangent par rotations autour de l'axe C_3 . Ces trois positions e_1, e_2, e_3 forment une base pour le groupe D_3 , qui réduite se transforme comme $\Gamma_1 + \Gamma_3$; les coefficients $\beta_{k,i}^{\mu}$ de la matrice de transformation sont donnés dans le tableau 14, ainsi que les coefficients λ^{μ} (4.38, 4.39, 4.40, 4.46) pour divers modèles de mouvements. Notons ici que si pour les termes intramoléculaires, la fonction de corrélation est exponentielle pour ce type de réorientation, elle ne l'est pour les termes intermoléculaires que dans le cas des mouvements parfaitement corrélés; dans les autres cas la décroissance est différente pour les termes (Γ_1, Γ_{μ}) et $(\Gamma_{\mu}, \Gamma_{\mu'})$ avec $(\Gamma_{\mu}$ et $\Gamma_{\mu'} \neq \Gamma_1)$ contrairement au raisonnement simple qui consisterait à dire que si chaque molécule tourne à la fréquence τ_3^{-1} un terme intermoléculaire sera modulé à la fréquence $2\tau_3^{-1}$ si les mouvements sont indépendants et τ_3 si les mouvements sont concertés.

(a)

Nombre de vecteurs $\psi^{\mu_1\mu_2}$	μ_1	μ_2	Mouvements "indépendants"			Mouvements "concertés"		
			$\lambda_{\psi}^{\mu_1\mu_2}$		$\lambda_m^{\mu_1\mu_2}$	$\lambda_{\psi}^{\mu_1\mu_2}$		$\lambda_m^{\mu_1\mu_2}$
			C_3^{+1}	C_4^{+1}		C_3^{+1}	C_4^{+1}	
1	Γ_1	Γ_1	0	0	0	0	0	0
4	$\left\{ \begin{array}{c} \Gamma_1 \\ \Gamma_3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \Gamma_3 \\ \Gamma_1 \end{array} \right\}$	3/2	1	1	3/2	1	1
6	$\left\{ \begin{array}{c} \Gamma_1 \\ \Gamma_4 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \Gamma_4 \\ \Gamma_1 \end{array} \right\}$	1	2/3	1	1	2/3	1
12	$\left\{ \begin{array}{c} \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \Gamma_4 \\ \Gamma_3 \end{array} \right\}$	5/2	5/3	2	1	1	1
4	Γ_3	Γ_3	3	2	2	3/4	1	1
9	Γ_4	Γ_4	2	4/3	2	1	8/9	1

Tableau 13

a) Pour les termes intermoléculaires joignant les atomes de fluor des hexafluorures, coefficients $\lambda_{\psi}^{\mu_1\mu_2} = \tau_{\psi}/\tau_{\psi}^{\mu_1\mu_2}$ et $\lambda_m^{\mu_1\mu_2} = \tau_m/\tau_m^{\mu_1\mu_2}$ pour les modèles de mouvements "indépendants" et de mouvements "concertés". Dans le cas des réorientations sans perte de mémoire, on a supposé que les réorientations n'étaient que d'un seul type, soit C_3^{+1} soit C_4^{+1} pour les deux molécules.

(b)

Nombre de vecteurs $\psi^{\mu_{12}}$	μ_{12}	Mouvements "corrélés"		
		$\lambda_{\psi}^{\mu_{12}}$		$\lambda_m^{\mu_{12}}$
		C_3^{+1}	C_4^{+1}	
3	3 (Γ_1)	0	0	0
1	Γ_2	0	2	1
8	4 (Γ_3)	3/2	1	1
9	3 (Γ_4)	1	2/3	1
15	5 (Γ_5)	1	4/3	1

Tableau 13

b) En cas de mouvements corrélés, on a évalué de la même façon

$\lambda_{\psi}^{\mu_{12}} = \tau_{\psi}/\tau_{\psi}^{\mu_{12}}$ dans le cas des réorientations sans perte de mémoire et

$\lambda_m^{\mu_{12}} = \tau_m/\tau_m^{\mu_{12}}$ pour les réorientations avec perte de mémoire.

(a)

μ	K	e_1	e_2	e_3
Γ_1	1	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
Γ_3	1	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
	2	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

(b)

Nombre de vecteurs $\psi^{\mu_1\mu_2}$	μ_1	μ_2	Mouvements indépendants		Mouvements concertés	
			$\lambda_{\psi}^{\mu_1\mu_2}$	$\lambda_m^{\mu_1\mu_2}$	$\lambda_{\psi}^{\mu_1\mu_2}$	$\lambda_m^{\mu_1\mu_2}$
			C_3^{+1}		C_3^{+1}	
1	Γ_1	Γ_1	0	0	0	0
4	Γ_1	Γ_3	3/2	1	3/2	1
	Γ_3	Γ_1				
4	Γ_3	Γ_3	3	2	3/4	1

(c)

Nombre de vecteurs $\psi^{\mu_{12}}$	μ_{12}	Mouvements corrélés	
		$\lambda_{\psi}^{\mu_{12}}$	$\lambda_m^{\mu_{12}}$
		C_3^{+1}	
1	Γ_1	0	0
2	Γ_2	0	0
6	Γ_3	3/2	1

Tableau 14

Pour les termes intramoléculaires et les rotations du groupe D_3 : (a) coefficients de la matrice de transformation unitaire qui réduit la représentation sous-tendue par e_1, e_2, e_3 ; (b) et (c) coefficients $\lambda_{\psi, \dots}^{\mu}$ définis comme au tableau 13.

F - Seconds moments et corrélations

On a vu plus haut que la valeur moyenne au cours du mouvement d'une quantité φ_{ij} était donnée par la somme des termes constants.

$$\langle \varphi_{ij} \rangle = \sum_{\mu, K} \psi_K^\mu \quad \text{avec } \Gamma_\mu \text{ tel que } \tau_\nu^\mu = \infty \quad (4.48)$$

pour les réorientations considérées.

Si les φ_{ij} sont les coefficients $A_{ij}^{(0)}$ (A.6) de la partie séculaire de l'hamiltonien dipolaire, le second moment en présence du mouvement est alors donné par :

$$\bar{M}_2 = \frac{6\pi}{15} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} \sum_{\mu, K}' |\psi_K^\mu|^2 \quad \text{avec } \mu \text{ tel que } \tau_\nu^\mu = \infty \quad (4.49)$$

où la somme est étendue aux $N(N-1)$ paires (i,j) du réseau et où, suivant le cas les ψ_K^μ sont des combinaisons linéaires (4.6), (4.35) ou (4.44) des différentes valeurs que peut prendre au cours du mouvement le coefficient lié aux positions des atomes i et j .

On peut ainsi calculer facilement les valeurs de la contribution intermoléculaire au second moment en l'absence ou en présence de corrélations [108]. Si les mouvements sont "indépendants" ou "concertés", on a en général qu'un seul terme constant, le terme (Γ_1, Γ_1) ; c'est la valeur usuelle du second moment intermoléculaire :

$$\left| \psi_{\Gamma_1, \Gamma_1} \right|^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left| \varphi_{ij} \right|^2 \quad (4.50)$$

Si, au contraire, les mouvements sont "corrélés", en plus du terme (4.50) qui provient alors du produit direct des représentations $(\Gamma_1 \otimes \Gamma_1)$, il y a généralement d'autres termes constants, provenant des produits directs $(\Gamma_\mu \otimes \Gamma_{\mu'})$. Désignons tous ces termes par $\psi_L^{\Gamma_1}$, avec $L=1$ pour le terme issu de $(\Gamma_1 \otimes \Gamma_1)$. Les $\psi_L^{\Gamma_1}$ sont des combinaisons linéaires (4.44) des φ_{ij} :

$$\left| \psi_L^{\Gamma_1} \right|^2 = \left| \sum_{i,j} \beta_{L,i,j}^{\Gamma_1} \varphi_{ij} \right|^2 \quad (4.51)$$

- Hexafluorure de Molybdène MoF_6

Ainsi pour les hexafluorures en réorientation isotrope, (groupe de rotations O), on a, pour des rotations C_3^{+1} ou C_4^{+1} trois termes invariants issus de $\Gamma_1 \otimes \Gamma_1$, $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$ et $\Gamma_4 \otimes \Gamma_4$; en utilisant les valeurs

$$\begin{aligned} C_{\Gamma_1, \Gamma_1, \Gamma_1} &= 1 \\ C_{\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_3} &= 1/\sqrt{2} \quad (K = 1, 2) \\ C_{\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_4} &= 1/\sqrt{3} \quad (K = 1, 2, 3) \end{aligned}$$

les $\beta_{K,i}^\mu$ du Tableau 11 et la relation (4.43) on obtient les coefficients $\beta_{L,i,j}^{\Gamma_1}$ de la relation (4.51) :

j \ i	1	4	2	5	3	6
1						
4	A		B		B	
2						
5	B		A		B	
3						
6	B		B		A	

$$\beta_{L,i,j}^{\Gamma_1}$$

avec, pour

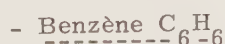
$$\left\{ \begin{array}{l} L = 1, \quad A = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}; \quad B = A \\ \\ L = 2, \quad A = \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}; \quad B = -A/2 \\ \\ L = 3, \quad A = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}; \quad B = 0 \end{array} \right.$$

i et j désignent les positions des fluors numérotés comme au Tableau 11 (c).

Dans la phase orthorhombique des hexafluorures MoF_6 , UF_6 , il existe deux types de molécules, se correspondant l'un l'autre par une symétrie par rapport à un plan parallèle au plan xOy de la maille orthorhombique (ou par rapport à un axe parallèle à l'axe Oz de ce plan) suivie d'un glissement. Les molécules de chaque type forment des chaînes parallèles à l'axe Oz .

Comme le mouvement est "isotrope" la contribution intramoléculaire au second moment est nulle. En absence de corrélations, le second moment est dû uniquement au terme $\psi_1^{\Gamma_1}$ et vaut $1.07G^2$. Le calcul de l'effet des corrélations a été effectué pour deux modèles de couplage entre les molécules : à la rotation d'une molécule d'une chaîne correspond la rotation correspondante d'une molécule de l'autre chaîne, obtenue, dans un cas (A) par symétrie par rapport au plan xOy , dans l'autre cas (B) par symétrie par rapport à l'axe Oz . Ainsi les rotations autour de l'axe C_3 des molécules parallèle à Oz sont de même sens dans le cas (B) ou de sens contraire dans le cas (A). En faisant la somme des trois termes $|\psi_L^{\Gamma_1}|^2$ (4.51), on obtient $\bar{M}_2 = 1.23 G^2$ dans le cas (A) et $1.27 G^2$ dans le cas (B).

Le second moment expérimental est de $1.14 \pm 0.1 G^2$ ce qui suggérerait l'existence d'un certain degré de corrélation entre les réorientations des molécules. On ne peut cependant pas conclure avec certitude. En effet, il est difficile d'estimer l'erreur sur les positions des atomes dans MoF_6 orthorhombique, utilisées pour le calcul du second moment, qui ne sont pas directement connues, mais qui ont été déterminées à partir de la structure cristalline de UF_6 . D'autre part, le calcul montre que le second moment varie de façon importante en fonction de l'orientation du champ par rapport aux axes cristallins (de $0.80 G^2$ à $1.37 G^2$ en l'absence de corrélations). Les valeurs calculées plus haut sont des moyennes sur les orientations, mais il est difficile de certifier que dans l'échantillon "polycristallin", les orientations des cristallites sont vraiment réparties de façon parfaitement isotrope, si bien que l'on ne mesure peut être pas exactement la valeur moyenne sur les orientations du second moment.



Un cas plus simple pour l'étude des corrélations est le benzène solide ; la structure cristalline a été déterminée avec précision par COX et al. [112] : les molécules

sont disposées en couches alternées, chaque couche formée de deux types de molécules (I et II), (III et IV); les contacts intermoléculaires sont plus courts à l'intérieur d'une couche qu'entre les couches; ainsi les molécules de types I et II sont imbriquées l'une dans l'autre, à la manière de deux engrenages, à axes perpendiculaires, à six dents chacun, en prise; si bien que COX envisage des rotations corrélées à l'intérieur d'une couche, la réorientation d'une molécule autour de son axe C_6 ayant lieu en même temps que celle de ses quatre voisines.

Le groupe des réorientations est D_6 où l'on considère suivant les modèles les rotations C_6^{+1} seules ou les rotations C_6 , C_3 et C_2 (avec toujours $\tau_{C_2'} = \tau_{C_2''} = \infty$). Les six positions d'un atome d'une molécule forment une base pour la représentation du groupe D_6 , qui réduite, se transforme comme $\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5 + \Gamma_6$. La présence de corrélations rajoute trois termes invariants issus des produits directs $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$, $\Gamma_5 \otimes \Gamma_5$ et $\Gamma_6 \otimes \Gamma_6$.

En l'absence de corrélations, on calcule un second moment intramoléculaire de 0.808 G^2 et intermoléculaire de 0.706 G^2 en étendant la sommation jusqu'à $18 \text{ \AA}$ de la molécule origine.

On a calculé l'effet des corrélations dans le modèle d'engrenage proposé par COX et al. Les corrélations ont été prises nulles entre les molécules de deux couches différentes. La présence de corrélations rajoute trois termes $\left| \psi_L^1 \right|^2$ issus des produits directs $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$, $\Gamma_5 \otimes \Gamma_5$ et $\Gamma_6 \otimes \Gamma_6$ augmentant le second moment intermoléculaire de 0.104 G^2 . Soit au total 1.516 G^2 sans corrélations et 1.620 G^2 avec corrélations. La différence est faible.

L'effet est plus marqué si l'on diminue l'importance relative du terme intramoléculaire en considérant le 1-3-5 trideutérobenzène $C_6H_3D_3$. En tenant compte de la contribution du deutérium, on calcule alors un second moment total de 0.435 G^2 sans corrélations et de 0.490 G^2 en présence de corrélations. ANDREW et EADES [113] donnent 0.44 G^2 comme valeur moyenne du second moment expérimental entre 145°K et 230°K . L'étude cristallographique de COX a été faite à -3°C . Ceci suggère que les molécules de benzène ne sont pas couplées. Il serait cependant intéressant de reprendre les mesures de second moment.

G - Fonctions de corrélation de deux quantités liées à deux paires de spins.

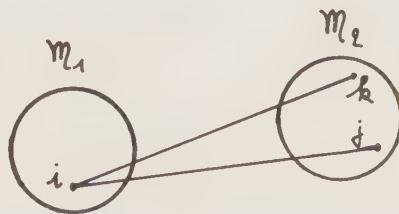
Dans les liquides, la corrélation entre les mouvements de deux paires de spins ij et ik conduit à un comportement non exponentiel de la relaxation. Dans les solides en présence de températures de spins, la relaxation de chaque quasi-constante de mouvement E_Z E_D est exponentielle. Si la vitesse de relaxation de l'énergie Zeeman ne dépend plus alors que des fonctions d'autocorrélation des paires de spins $\langle f_{ij}(0) f_{ij}(t) \rangle$ on verra plus loin que la vitesse de relaxation de l'énergie dipolaire dépend aussi des fonctions de corrélation de deux paires de spins ayant un spin en commun $\langle f_{ij}(0) f_{ik}(t) \rangle$. Ces fonctions de corrélation se calculent par la formule (4.2), les quantités $p_{LoL}(t)$ s'évaluant suivant le modèle de mouvement comme pour les fonctions de corrélation. La seule différence provient de l'introduction de la probabilité conditionnelle $\pi_{ab}(Mo, Lo)$. Pour le calcul du temps de relaxation de l'énergie dipolaire T_D des hexafluorures en réorientation isotrope, on aura

besoin des fonctions de corrélation des quantités liées à deux paires de spins dont l'une au moins est intermoléculaire ; on considère seulement les cas de mouvements non corrélés :

- deux paires intermoléculaires dont les atomes appartiennent à deux molécules.

On obtient :

$$\begin{aligned}
 G_3'(\underline{m}_1 \underline{m}_2) &= \sum_{i \in m_1} \sum_{j, k \in m_2} G_{ijik}(t) \\
 &= \sum_{\substack{\mu_1, \mu_2 \\ (\mu_1, \mu_2) \neq (\Gamma_1, \Gamma_1)}} \left\{ \sum_{K_1, K_2} \left(\sum_{\substack{i \in m_1 \\ j \in m_2}} \varphi_{ij} \beta_{K_1, i}^{\mu_1} \sum_{\substack{k \in m_2 \\ k \neq j}} \beta_{K_2, k}^{\mu_2} \right) \times \right. \\
 &\quad \left. \times \left(\sum_{\substack{i \in m_1 \\ j \in m_2}} \varphi_{ij}^* \beta_{K_1, i}^{\mu_1*} \beta_{K_2, j}^{\mu_2*} \right) \right\} \exp(-t/\tau^{\mu_1, \mu_2}) \quad (4.52)
 \end{aligned}$$



La notation $G_3'(\underline{m}_1 \underline{m}_2)$ désigne une fonction de corrélation à trois spins, appartenant à m_1 et m_2 ; on souligne la molécule à laquelle appartient le spin commun aux deux paires (i,j) et (i,k).

La relation $\sum_i \beta_{K,i}^{\mu} = \sqrt{N} \delta(\Gamma_{\mu}, \Gamma_1)$ permet d'écrire :

$$G_3'(\underline{m}_1 \underline{m}_2) = \sum_{\mu, \mu_2} \left\{ \eta(\mu_1, \mu_2) \sum_{K_1, K_2} |\psi_{K_1, K_2}^{\mu_1, \mu_2}| \right\} \exp(-t/\tau^{\mu_1, \mu_2}) \quad (4.54)$$

avec,

$$\eta(\mu_1, \mu_2) = \begin{array}{c|ccc} & \Gamma_{\mu_1} & & & \\ \hline \Gamma_{\mu_2} & \Gamma_1 & \Gamma_3 & \Gamma_4 & \\ \hline \Gamma_1 & 0 & 5 & 5 & \\ \Gamma_3 & -1 & -1 & -1 & \\ \Gamma_4 & -1 & -1 & -1 & \end{array} \quad (4.55)$$

les $\psi_{K_1, K_2}^{\mu_1, \mu_2}$ étant définis par (4.35) et τ^{μ_1, μ_2} par (4.38), (4.39) ou (4.40) comme pour la fonction d'autocorrélation intermoléculaire (4.37), que l'on peut d'ailleurs écrire en introduisant un facteur $\eta(\mu_1, \mu_2) = 1 - \delta[(\mu_1, \mu_2), (\Gamma_1, \Gamma_1)]$

- une paire intramoléculaire, une paire intermoléculaire

On obtient :

$$\begin{aligned}
 G_3''(\underline{m}_1 \underline{m}_2) &= \sum_{\substack{i, j \in \underline{m}_1 \\ k \in \underline{m}_2 \\ i \neq j}} G_{ijk}(t) \\
 &= \sum_{\mu_1 \neq \Gamma_1} \left\{ \sum_{K_1} \left(\psi_{K_1}^{\mu_1, \Gamma_1}(\underline{m}_1, \underline{m}_2) \psi_{K_1}^{\mu_1, \Gamma_1^*}(\underline{m}_1, \underline{m}_2) \right) \right\} \exp(-t/\tau^{\mu_1, \Gamma_1})
 \end{aligned} \quad (4.56)$$

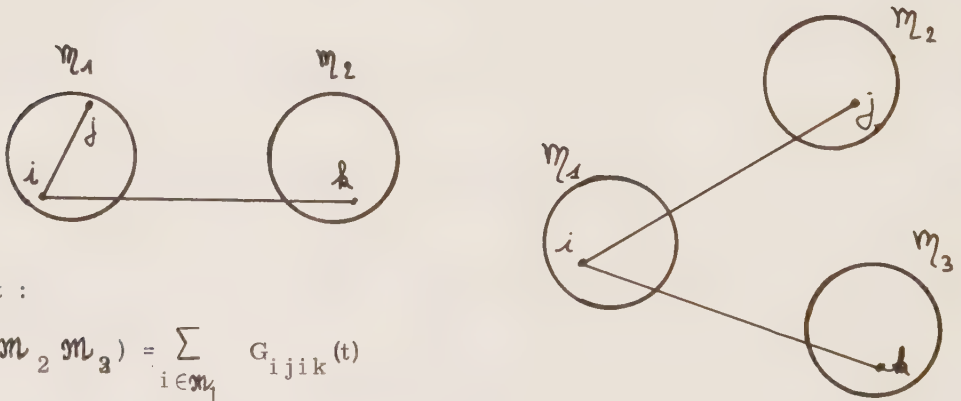
Pour éviter une confusion, on a juste précisé les molécules auxquelles appartiennent les spins de la paire; ainsi

$$\psi_{K_1}^{\mu_1, \Gamma_1}(\underline{m}_1 \underline{m}_2) = \sum_{\substack{i \in \underline{m}_1 \\ j \in \underline{m}_2}} \beta_{K_1, i}^{\mu_1} \beta_{1, j}^{\Gamma_1} \varphi_{ij} \quad (4.57)$$

si $\underline{m}_1 = \underline{m}_2$, il faut bien sûr exclure de la sommation la paire (i,i). Rappelons que

$\beta_{1, j}^{\Gamma_1} = 1/\sqrt{N}$. Les $\tau^{\mu_1 \mu_2}$ sont donnés par (4.38), (4.39) ou (4.40).

- deux paires intermoléculaires dont les spins appartiennent à trois molécules différentes



On obtient :

$$\begin{aligned}
 G_3'''(\underline{m}_1 \underline{m}_2 \underline{m}_3) &= \sum_{\substack{i \in \underline{m}_1 \\ j \in \underline{m}_2 \\ k \in \underline{m}_3}} G_{ijk}(t) \\
 &= \sum_{\mu_1 \neq \Gamma_1} \left\{ \sum_{K_1} \left(\psi_{K_1}^{\mu_1, \Gamma_1}(\underline{m}_1, \underline{m}_2) \psi_{K_1}^{\mu_1, \Gamma_1}(\underline{m}_1, \underline{m}_3) \right) \right\} \exp(-t/\tau^{\mu_1, \Gamma_1})
 \end{aligned} \quad (4.58)$$

Notons que dans ces deux derniers cas, les τ_1^{μ, Γ_1} sont aussi égaux aux τ_1^{μ} , calculés par (4.12). L'évolution au cours du temps de la fonction de corrélation ne dépend que du mouvement du spin i .

H - Forme générale des fonctions de corrélation

On peut résumer ces résultats en écrivant les fonctions de corrélation calculées plus haut, en notation condensée :

$$G_{ijik}^{(m)}(t) = \sum_{\mu} \left\{ \sum_K \left(F_{K,ij}^{\mu,m} \times F_{K,ik}^{\mu,m*} \right) \right\} \exp - t/\tau_{(ij)}^{\mu}$$

où $F_{k,ij}^{\mu,m}$ est une notation représentant la combinaison linéaire ψ appropriée des différentes valeurs que peut prendre au cours du mouvement la quantité φ_{ij} associée à la paire (i,j) ; l'indice m est ajouté pour le cas où l'on considère (comme pour l'interaction dipolaire) plusieurs quantités $A_{ij}^{(m)}$ associées à la même paire (i,j) . La constante du temps $\tau_{(ij)}^{\mu}$ ne dépend que de la représentation μ , de la nature de la paire (i,j) (intra ou intermoléculaire) et du modèle du mouvement. La fonction de corrélation décroît avec le temps comme une somme d'exponentielles. En général elle ne sera simplement exponentielle que si les mouvements ont lieu avec perte de mémoire et avec la condition supplémentaire pour les termes intermoléculaires que les mouvements soient concertés ou corrélés. Dans ce cas, la constante de temps associée aux termes intra et intermoléculaires est d'ailleurs la même.

IV.2 - CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION - MOUVEMENTS RAPIDES

Comme on l'a rappelé au chapitre II, dans les solides, il faut distinguer deux cas, selon que la vitesse moyenne du mouvement τ^{-1} est inférieure ou supérieure à l'interaction modulée exprimée en unité de fréquence.

Quand $\omega_D \tau \gg 1$ les valeurs de T_Z et de T_D sont données par les relations (1.13 et 1.14). Si l'interaction modulée est le couplage dipolaire entre les spins nucléaires, on obtient, en portant dans les relations (1.13) et (1.14) l'expression (A.5) de l'hamiltonien dipolaire, donnée dans l'appendice A, des relations où se séparent les opérateurs qui agissent sur les spins et ceux qui agissent sur les variables d'espace et donc dépendent du temps.

IV.2.1 Calcul du T_Z

A - Formule générale

Avant de donner cette expression pour le T_D , rappelons celle, classique, du T_Z , pour des spins $1/2$:

$$\frac{1}{T_Z} = -\frac{\pi}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{\text{Tr} |I_z|^2} \sum_{m=-2}^{+2} \sum_{\substack{ij \\ rs}} \text{Tr} \left\{ [I_z^i + I_z^j, V_{2ij}^{(m)}] [I_z^r + I_z^s, V_{2rs}^{(m)*}] \right\} \\ \times \int_0^{\infty} \langle A_{ij}^{(m)*}(0) A_{ij}^{(m)}(t) \rangle \exp (i m \omega_0 t) dt \quad (4.60)$$

On a $\text{Tr} \left\{ I_z^2 \right\} = 2^N \times N \times 1/4$ tandis que la trace du produit de commutateurs qui figure au numérateur vaut :

$(0, -3/2, -6) \times 2^N \times N$ pour $m = (0, \pm 1, \pm 2)$
si les spins r et s sont identiques aux spins i et j ($(r,s) \equiv (i,j)$); elle est nulle si $(r,s) \neq (i,j)$.

De plus comme la fonction d'autocorrélation d'une fonction aléatoire stationnaire est réelle et paire, on peut finalement écrire :

$$\frac{1}{T_Z} = \frac{4\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 \sum_{m=0}^2 K(m) \times \text{Trace}^{(z)}(m) \times \sum_{i < j} J_{ijij}(m\omega_0) \quad (4.61)$$

avec

m	0	± 1	± 2
$K(m)$	1	2	2
$\text{Trace}^{(z)}(m)$	0	3/2	6

(4.62)

et

$$J_{ijij}^{(m)}(m\omega_0) = \int_0^\infty \langle A_{ij}^{(m)*}(0) A_{ij}^{(m)}(t) \rangle \cos m\omega_0 t \, dt \quad (4.63)$$

En introduisant les expressions des fonctions de corrélation calculées plus haut, avec la notation (4.59) il vient :

$$\frac{1}{T_Z} = \frac{6\pi}{5N} \gamma^4 \hbar^2 \sum_{m=1,2} m^2 \sum_{\substack{i,j \\ \mu \neq \Gamma_1}} \sum \frac{\tau_{(ij)}^\mu}{1 + m^2 \omega_0^2 (\tau_{(ij)}^\mu)^2} \sum_K |F_{K,ij}^{\mu,m}|^2 \quad (4.65)$$

* Dans les études de relaxation dans le référentiel tournant, on rencontre aussi la constante de temps [25] :

$$\frac{1}{T_X} = \frac{1}{\hbar^2 \text{Tr} \left\{ I_x^2 \right\}} \int_0^\infty \text{Tr} \langle [I_x, \mathcal{H}'_{P_1}(0)] [I_x, \mathcal{H}'_{P_1}^*(t)] \rangle \, dt$$

qui devient :

$$\frac{1}{T_X} = \frac{4\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 \sum_{m=0}^2 K(m) \text{Trace}^{(x)}(m) \sum_{i < j} J_{ijij}^{(m)}(m\omega_0) \quad (4.64)$$

expression qui ne diffère de celle du T_Z que par les valeurs de la trace

m	0	± 1	± 2
$\text{Trace}^{(x)}(m)$	5/2	15/4	3/2

Les ordres de grandeur sont les mêmes pour $|m| = 1$ ou 2 mais le terme $J^{(0)}(0)$ n'est plus nul d'où un comportement très différent du T_X et du T_Z pour $\omega_0 \tau \gg 1$.

Comme on a en général des échantillons polycristallins, on calcule la moyenne sur les orientations de T_Z^{-1} par application aux $F_{K,ij}^{\mu,m}$, combinaisons linéaires des $Y_2^m(\omega_{ij}, \varphi_{ij})/r_{ij}^3$ la relation

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \left\{ Y_2^m(\theta_1, \varphi_1) Y_2^{m*}(\theta_2, \varphi_2) + \text{c. c.} \right\} d\Omega = \frac{1}{4\pi} (3 \cos^2 \omega - 1) \quad (4.66)$$

où ω est l'angle des deux directions (θ_1, φ_1) , (θ_2, φ_2) .

B - Relation entre la vitesse de relaxation et la réduction du second moment

Ce n'est en toute rigueur que si la fonction de corrélation de l'hamiltonien dipolaire est simplement exponentielle, (les mouvements moléculaires remplissent alors les conditions indiquées au paragraphe 4.1.2) que l'on aura en combinant (4.65), (4.16-17), (4.20) et (4.47) pour les moyennes sur les orientations la relation

$$\left\langle \frac{1}{T} \right\rangle_{\Omega} = \frac{2}{3} \left\langle \Delta M_2^2 \right\rangle_{\Omega} \left\{ \frac{\tau_m}{1 + \omega_o^2 \tau_m^2} + \frac{4 \tau_m}{1 + 4 \omega_o^2 \tau_m^2} \right\} \quad (4.67)$$

entre la réduction du second moment et la vitesse de relaxation. Mais dans le cas général, on peut écrire :

$$\left\langle \frac{1}{T} \right\rangle_{\Omega} = \frac{2}{3} \left\langle \Delta M_2^2 \right\rangle_{\Omega} \sum_q s_q^{(z)} \left\{ \frac{\tau_q}{1 + \omega_o^2 \tau_q^2} + \frac{4 \tau_q}{1 + 4 \omega_o^2 \tau_q^2} \right\} \quad (4.68)$$

avec

$$s_q^{(z)} = \frac{\sum_{\mu, K, ij}^{(q)} \langle |F_{K,ij}^{\mu,m}|^2 \rangle_{\Omega}}{\sum_{\mu, K, ij} \langle |F_{K,ij}^{\mu,m}|^2 \rangle_{\Omega}}$$

où $\sum^{(q)}$ désigne la sommation restreinte aux termes pour lesquels les constantes de temps $\tau_{ij}^{(\mu)}$ sont égales ($\tau_{ij}^{\mu} = \tau_q$). On a bien sûr :

$$\sum_q s_q^{(z)} = 1 \quad (4.70)$$

Les coefficients $s_q^{(z)}$, pour une orientation donnée, dépendent de m ; mais, en moyenne sur les orientations, ils sont indépendants de m .

C - Vitesse de relaxation de l'énergie Zeeman dans les hexafluorures

En utilisant les fonctions de corrélation calculées plus haut, et en faisant la somme sur les paires du réseau, on trouve pour les hexafluorures les valeurs de $s_q^{(z)}$ et τ_q figurant au tableau 15.

On constate sur cet exemple que si la formule (4.67) n'est pas rigoureuse, elle fournit avec une bonne approximation la vitesse de relaxation.

Dans le cas des réorientations "isotropes" les différents modèles de mouvements conduiront à des valeurs extrêmement proches pour le minimum du T_Z ; seule changera, de 10 à 30 % la valeur de $\omega_o \tau$ pour laquelle on observe ce minimum (cf. tableau 4).

Dans le cas des réorientations autour d'un seul axe C_3 , les différents modèles de mouvements donnent des résultats un peu plus différents. En l'absence d'informations sur les constantes de temps τ_3 ou τ_m , l'incertitude sur la valeur du temps de corrélation déterminé à partir de la valeur du T_Z est légèrement plus grande que pour les réorientations isotropes. La valeur du temps de corrélation indiquée au chapitre II pour UF_6 est calculée pour des mouvements "indépendants" avec réorientation autour des axes C_3 .

Tableau 15 - Coefficients $s_q^{(z)}$ et constantes de temps τ_q de la formule (4.68)

On a aussi calculé les coefficients $\lambda^> = \sum_q s_q^{(z)} \tau/\tau_q$ et $\lambda^< = \sum_q s_q^{(z)} \tau_q/\tau$; les s_q provenant de représentations différentes et affectés du même τ_q n'ont pas été additionnés.

(a) - MoF_6 en réorientation "isotropes" :

q	Γ_3 (Γ_1, Γ_3)	Γ_4 (Γ_1, Γ_4)	Γ_5	(Γ_3, Γ_4)	(Γ_3, Γ_3)	(Γ_4, Γ_4)		
							$\lambda^<$	$\lambda^>$
s_q { intra inter	0.159 0.041	0 0.153	0.423 0	0 0.095	0.027	0.102		
<u>Mouvements "indépendants"</u>								
avec rotation $C_3^{+1} : \tau_3/\tau_q$	3/2	1	1	5/2	3	2	1.40	0.81
avec rotation $C_4^{+1} : \tau_4/\tau_q$	1	2/3	4/3	5/3	2/3	4/3	1.18	0.93
avec perte de mémoire: τ_m/τ_q	1	1	1	2	2	2	1.22	0.89
<u>Mouvements "concertés"</u>								
avec rotation $C_3^{+1} : \tau_3/\tau_q$	3/2	1	1	1	3/4	1	1.09	0.94
avec rotation $C_3^{+1} : \tau_4/\tau_q$	1	2/3	4/3	1	1	8/9	1.07	0.98
avec perte de mémoire: τ_m/τ_q	1	1	1	1	1	1	1	1

(b) - UF_6 en réorientation autour d'un seul axe C_3

q	Γ_3 (Γ_1, Γ_3)	(Γ_3, Γ_3)		
			$\lambda^<$	$\lambda^>$
s_q { intra inter	0.379 0.337	0 0.283		
<u>Mouvements "indépendants"</u>				
avec rotation $C_3^{+1} : \tau_3/\tau_q$	3/2	3	1.92	0.57
avec perte de mémoire: τ_m/τ_q	1	2	1.28	0.86
<u>Mouvements "concertés"</u>				
avec rotation $C_3^{+1} : \tau_3/\tau_q$	3/2	3/4	1.28	0.85
avec perte de mémoire: τ_m/τ_q	1	1	1	1

D - Relaxation de l'énergie Zeeman due à la modulation par de l'anisotropie du déplacement chimique

Dans les hexafluorures, outre le couplage dipolaire, les mouvements de réorientation modulent la partie anisotrope des tenseurs de déplacement chimique.

Le champ $\vec{h}(t)$ dû à la présence des électrons entourant le noyau peut prendre les valeurs

$$\vec{h}_1 (\sigma_{\parallel} H_x, \sigma_{\perp} H_y, \sigma_{\perp} H_z), \vec{h}_2 (\sigma_{\perp} H_x, \sigma_{\parallel} H_y, \sigma_{\perp} H_z), \vec{h}_3 (\sigma_{\perp} H_x, \sigma_{\perp} H_y, \sigma_{\parallel} H_z)$$

où H_x, H_y, H_z sont les coordonnées du champ magnétique extérieur dans le trièdre de référence formé par les axes de la molécule ; x, y, z sont les cosinus directeurs de la direction H_0 par rapport à ces axes ($x^2 + y^2 + z^2 = 1$). Les quantités f sont ici les projections $\vec{h}'(t)$ de $\vec{h}(t)$ sur un plan perpendiculaire au champ extérieur ; $\vec{h}'_1$ a pour coordonnées $H_0 a x (1-x^2)$, $H_0 a y x^2$, $H_0 a z x^2$ où $a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ est l'anisotropie du tenseur de déplacement chimique. Les quantités h'_i forment une base pour les réorientations du groupe O ou du groupe D_3 qui, réduite, se transforme dans les deux cas comme $\Gamma_1 + \Gamma_3$. En moyenne sur les orientations, la fonction de corrélation est alors [48]* :

$$G_a(t) = \frac{2}{15} H_0 a^2 \exp - t/\tau(\Gamma_3)$$

et la contribution au T_z^{-1} due à l'anisotropie du déplacement chimique vaut :

$$\left\langle \frac{1}{T} \right\rangle_{\Omega} = \frac{2}{15} H_0 a^2 \frac{\tau_q}{1 + \omega_o^2 \tau_q^2}$$

où τ_q a la valeur indiquée au tableau 15 pour les termes issus de la représentation Γ_3

E - Détermination du modèle de mouvement relatif de deux molécules

On ne peut pas indiquer de méthode générale pour distinguer plusieurs types de mouvement, pour lesquels l'interaction totale modulée $\langle \Delta M_2 \rangle_{\Omega}$ est la même, mais une condition nécessaire est certainement de connaître indépendamment les constantes de temps associées aux termes intramoléculaires.

Dans le benzène, ce départage a été fait par deutération par ANDERSON [125] qui conclut à l'existence de mouvements concertés ; il n'a pas envisagé de mouvements corrélés, mais on a vu plus haut que cette hypothèse semblait exclue par la valeur du second moment de $C_6H_3D_3$. Remarquons que la présence de corrélation qui ne manifesterait par une faible

* Si les anisotropies ne sont pas égales pour tous les sites d'une molécule d'hexafluorure, mais ont une valeur a_a pour les sites axiaux et a_{eq} pour les sites équatoriaux, la fonction de corrélation vaut [48] :

$$\frac{2}{15} H_0^2 \left[\frac{(a_a^2 + 2a_{eq}^2)}{3} - \frac{(a_a - a_{eq})^2}{9} \right] \exp - t/\tau(\Gamma_3)$$

manifesterait par une faible augmentation du second moment réduit $\overline{M}_2$ (6 % pour C_6H_6 et 15 % pour MoF_6) n'aurait plus sur la valeur de l'interaction totale modulée $\langle \Delta M_2 \rangle_\Omega$ que des effets négligeables - On a en effet $\langle \Delta M_2 \rangle_\Omega / \langle \overline{M}_2 \rangle_\Omega = 6$ et 8 pour C_6H_6 et MoF_6 .

Dans le cas des hexafluorures, il semble a priori que la relaxation par modulation de l'anisotropie du déplacement chimique qui est uniquement intramoléculaire permettrait ce départage. S'il est possible de séparer les contributions dues au couplage dipolaire et au déplacement chimique en étudiant la relaxation en fonction du champ magnétique H_0 , la grandeur exacte de l'anisotropie modulée par le mouvement n'est pas bien connue : le minimum du T_z ne peut pas être observé, à champ élevé, c'est-à-dire quand le terme d'anisotropie est le plus efficace pour la relaxation; tandis que l'étude du second moment en fonction du champ magnétique donnerait la somme du terme d'anisotropie efficace pour la relaxation et de la partie scalaire du tenseur de déplacement chimique, inefficace pour la relaxation, sans que l'on puisse les séparer. Aussi cette étude s'avère au moins très délicate. Il serait peut être plus facile d'étudier la relaxation de l'atome central; le noyau ^{125}Te de TeF_6 avec un spin 1/2, un rapport gyrométrique de 1.345 KHz/Oe et une abondance isotopique de 7 % semble le plus favorable.

IV - 2.2. Calcul du T_D

A - Expression générale

Pour le T_D , on obtient, en portant l'expression (A.5) dans (1.14) :

$$\frac{1}{T_D} = \left\{ \frac{1}{16} \frac{\pi^2}{25} \gamma^8 \hbar^8 \sum_{m=-2}^{+2} \sum_{\substack{i,j,t,u \\ r,s,v,w}} \text{Tr} \left\{ [V_{2tu}^{(o)}, V_{2ij}^{(m)}] [V_{2vw}^{(o)}, V_{2rs}^{(m)*}] \right\} \times \right. \\ \left. \langle A_{tu}^{(o)} \rangle \langle A_{vw}^{(o)} \rangle \int_0^\infty \langle A_{1ij}^{(m)*}(o) A_{1rs}^{(m)}(t) \rangle \exp i m \omega_o t \, dt \right\} \times \\ \left\{ \frac{1}{2} \frac{\pi}{5} \gamma^4 \hbar^6 \sum_{i,j} \text{Tr} \left\{ |V_{2ij}^{(o)}|^2 \right\} |\langle A_{ij}^{(o)} \rangle|^2 \right\}^{-1} \quad (4.71)$$

L'évaluation du dénominateur de cette expression ne comporte pas de difficulté; on a : $\text{Tr} \left\{ |V_{2ij}^{(o)}|^2 \right\} = \frac{3}{2} \times 2^N \times N$: le dénominateur est proportionnel au second moment de la raie d'absorption en présence du mouvement.

Le calcul du numérateur est plus complexe; son expression n'est pas sans similitude avec celle du quatrième moment de la raie d'absorption [114] que l'on peut écrire :

$$M_4 = \left\{ \frac{1}{16} \frac{\pi^2}{25} \gamma^8 \hbar^8 \sum_{\substack{i,j,r,s \\ t,u,v,w}} 6 \text{Tr} \left\{ [V_{2tu}^{(o)}, V_{2ij}^{(1)}] [V_{2vw}^{(o)}, V_{2rs}^{(-1)}] \right\} \right. \\ \left. \times A_{tu}^{(o)} A_{vw}^{(o)} A_{ij}^{(o)} A_{rs}^{(o)} \right\} \left\{ \sum_i \text{Tr} \left\{ |I_x^i|^2 \right\} \right\}^{-1}$$

On peut cependant la simplifier considérablement : si le T_D semble pouvoir dépendre de termes à huit spins différents $i, \dots, w$, on peut facilement montrer que comme pour le quatrième moment, la trace du produit de commutateurs est nulle si, sur les huit spins, $i, \dots, w$, il y en a plus de trois différents. Ceci restreint considérablement le nombre de termes de la somme.

Le calcul des commutateurs et de la trace de leur produit est long. On le trouvera dans l'appendice C.

On peut en résumer les résultats en introduisant les quantités

$$U_{ijij}^{(m)} = \text{Tr} \left\{ [V_{2ij}^{(o)}, V_{2ij}^{(m)}] [V_{2ij}^{(o)}, V_{2ij}^{(m)*}] \right\} | \langle A_{ij}^{(o)} \rangle |^2 \quad (4.72)$$

et

$$T_{ijrs}^{(m)} = \sum_{\substack{r,s,t,u,v,w=i,j,k \\ t < u \\ v < w \\ r < s}} \text{Tr} \left\{ [V_{2tu}^{(o)}, V_{2ij}^{(m)}] [V_{2vw}^{(o)}, V_{2rs}^{(m)*}] \right\} \langle A_{tu}^{(o)} \rangle \langle A_{ij}^{(o)} \rangle \quad (4.73)$$

avec $i \neq j \neq k \neq i$; $i < j < k$

correspondant respectivement aux termes à deux spins et à trois spins - On obtient :

$$U_{ijij}^{(m)} = B_2^{(m)} \langle A_{ij}^{(o)} \rangle^2 \quad (4.74)$$

$$T_{ijij}^{(m)} = C_2^{(m)} [\langle A_{ik}^{(o)} \rangle^2 + \langle A_{jk}^{(o)} \rangle^2] + D_2^{(m)} \langle A_{ik}^{(o)} \rangle \langle A_{jk}^{(o)} \rangle \quad (4.75)$$

$$T_{ijik}^{(m)} = C_3^{(m)} \langle A_{ij}^{(o)} \rangle \langle A_{ik}^{(o)} \rangle + D_3^{(m)} \langle A_{jk}^{(o)} \rangle [\langle A_{ij}^{(o)} \rangle + \langle A_{ik}^{(o)} \rangle + 2 \langle A_{jk}^{(o)} \rangle] \quad (4.76)$$

avec

m	$B_2^{(m)}$	$C_2^{(m)}$	$D_2^{(m)}$	$C_3^{(m)}$	$D_3^{(m)}$
0	0	9/2	0	-9/2	0
1	27/2	21/4	3	21/2	3/4
2	0	15/2	12	3/2	3

$T_{ijjk}^{(m)}$ s'obtient en permutant $\langle A_{ik}^{(o)} \rangle$ et $\langle A_{jk}^{(o)} \rangle$ dans la relation (4.76).

$$\frac{1}{T_D} = \left\{ \sum_{i < j} | \langle A_{ij}^{(o)} \rangle |^2 \right\}^{-1} \left\{ \frac{2}{3} \frac{\pi}{5} \gamma^4 \sum_{m=0}^2 K(m) \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ijij}^{(m)} (m \omega_o) U_{ijij}^{(m)} \right. \right. \\ \left. \left. \underbrace{\phantom{\sum_{i,j} J_{ijij}^{(m)} (m \omega_o) U_{ijij}^{(m)}}}_{\text{termes à 2 spins}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \left(J_{ijij}^{(m)} (m \omega_o) T_{ijij}^{(m)} + J_{ijik}^{(m)} (m \omega_o) T_{ijik}^{(m)} + J_{ijjk}^{(m)} (m \omega_o) T_{ijjk}^{(m)} \right) \right] \right\} \\ \underbrace{\phantom{\sum_{ijk} \left(J_{ijij}^{(m)} (m \omega_o) T_{ijij}^{(m)} + J_{ijik}^{(m)} (m \omega_o) T_{ijik}^{(m)} + J_{ijjk}^{(m)} (m \omega_o) T_{ijjk}^{(m)} \right)}}_{\text{termes à 3 spins}}$$

Les densités spectrales sont définies par :

$$J_{ijik}^{(m)}(\omega_0) = \int_0^\infty \langle A_{1ij}^{(m)*}(0) A_{1ik}^{(m)}(t) \rangle \cos m\omega_0 t \, dt$$

Avant de poursuivre le calcul, notons que, pour $\omega_0 \tau \gg 1$ ce sont les densités spectrales $J^{(0)}(0)$ qui sont prépondérantes - Le flipflop ($I_+^j I_-^i$) de deux spins ne change pas leur interaction dipolaire mutuelle, mais changera l'interaction dipolaire de ces deux spins avec un troisième spin (il en est de même pour le renversement simultané ($I_+^i I_+^j$ ou $I_-^i I_-^j$ de deux spins) - Aussi pour les mouvements assez lents ($\omega_0 \tau \gg 1$) seuls les termes à trois spins seront efficaces pour la relaxation; le calcul donne effectivement $U_{ijij}^{(0)} = 0$.

Remarquons aussi que si l'on effectue une sommation sur des spins équivalents par le mouvement, les quantités T_{ijik} et U_{ijij} viennent se mettre en facteur.

Enfin chaque terme du numérateur de l'expression du T_D est le produit de quatre quantités qui varient en fonction de l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport aux axes des cristallites comme des harmoniques sphériques Y_2^m tandis que chaque terme du dénominateur varie comme $|Y_2^0|^2$ si bien que l'on ne peut plus faire simplement, en utilisant la relation (4.66) la moyenne sur les orientations de chaque terme du numérateur séparément comme pour T_Z^{-1} .

C'est à ce stade en calcul qu'il faut, comme pour le T_Z faire le choix du modèle de mouvement.

Un calcul du temps de relaxation de l'énergie dipolaire a déjà été fait par HAEBERLEN [107] pour le benzène solide dans le cas $\omega_0 \tau \gg 1$. Afin de réduire le volume du calcul à des dimensions raisonnables, il a fait quelques approximations : en particulier, il néglige complètement la partie intermoléculaire du dénominateur; ceci conduit à une erreur puisque l'on sait que les contributions intra-moléculaires et inter-moléculaires au second moment ont la même importance pour le benzène [113]. Comme il obtient finalement une valeur en accord avec les résultats expérimentaux, ceci signifie que les termes négligés au numérateur avaient environ la même importance que ceux qui ont été pris en compte.

B - Application à (MoF_6) en réorientation "isotrope"

Le T_D a été mesuré dans MoF_6 solide orthorhombique à 10 Mhz; on observe le minimum du T_Z peu avant la transition solide-solide. C'est aussi dans cette région que l'on observe le décrochement du T_D , au moment où, en plus des termes $J^{(0)}(0)$ les termes $J^{(1)}(\omega_0)$ et $J^{(2)}(2\omega_0)$ deviennent efficaces pour la relaxation de l'énergie dipolaire. Le calcul du T_D avait été entrepris pour tenter de mettre en évidence des corrélations éventuelles par la mesure du rapport T_Z/T_D dans cette région. En fait, la complexité des calculs s'est rapidement révélée telle que l'on s'est contenté d'effectuer le calcul pour quelques modèles de mouvements, en l'absence de corrélations.

Nous considérons donc ici des molécules d'hexafluorure en réorientation "isotrope". En présence d'un tel mouvement, la contribution intramoléculaire au second moment (ou à l'énergie dipolaire) est nulle pour $\omega_D \tau \ll 1$

$$\langle A_{ij}^{(m)} \text{ intra} \rangle = 0 \quad (4.80)$$

Ceci permet de simplifier considérablement les expressions des termes U_{ijij} et T_{ijik} .

En effectuant les sommations sur les spins des molécules puis sur les molécules du cristal il vient dans ce cas

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_D} = & \left[\frac{2\pi}{15} \gamma^4 \hbar^8 \sum_{m=0}^2 K(m) \right] \left[36 \sum_{m_2} M_{12}^2 \right]^{-1} \times \\ & \left[\frac{1}{2} \sum_{m_2} \left[\left[G_2(m_1, m_1) + G_2(m_2, m_2) \right] \left[12 C_2^{(m)} + 6 D_2^{(m)} \right] \right. \right. \\ & + \left[G_2(m_1, m_2) \right] \left[2 B_2^{(m)} + 20 C_2^{(m)} \right] \\ & + \left[G_3'(m_1, m_2) + G_3'(m_1, m_2) \right] \left[12 D_3^{(m)} \right] \\ & \left. + \left[G_3''(m_1, m_2) + G_3''(m_1, m_2) \right] \left[2 C_3^{(m)} \right] \right] M_{12}^2 \\ & + \frac{2}{3} \sum_{m_2, m_3} \left[\left[G_2(m_1, m_2) \right] \left[6 C_2^{(m)} (M_{13}^2 + M_{23}^2) + 6 D_2^{(m)} M_{13} M_{23} \right] \right. \\ & + 2 \left[G_3'''(m_1, m_2, m_3) \right] \left[C_3^{(m)} M_{23} M_{31} + D_3^{(m)} M_{12} (M_{23} + M_{31} + 2 M_{12}) \right] \\ & \left. + \left[\bigcirc, 1, 2, 3 \right] \right] \end{aligned} \quad (4.81)$$

Rappelons que G_2 et G_3 désignent des sommes, sur les spins équivalents par le mouvement, des fonctions de corrélation à deux et à trois spins définies au paragraphe 4.1 ; $M_{ab} = \langle A_{ij} \rangle$ avec $i \in \mathcal{M}_a$, $j \in \mathcal{M}_b$; la notation $+\left[\bigcirc, 1, 2, 3\right]$ indique que l'on ajoute les deux termes obtenus par permutation circulaire des indices 1, 2, 3. Le calcul ne présente plus alors de difficulté particulière, si ce n'est sa longueur.

On l'a effectué pour quelques orientations du champ magnétique, en particulier celles pour lesquelles la réduction ΔM_2 du second moment est maximum ou minimum et une autre pour laquelle ΔM_2 est égal à sa valeur moyenne prise sur les orientations. Les résultats du calcul dans le cas de mouvements indépendants avec réorientation isotrope autour des axes C_3 sont portés sur la figure 33. L'accord avec l'expérience est bon, bien qu'il subsiste un léger écart de l'ordre de 10 % entre les valeurs calculées et les points expérimentaux. S'il est vrai que l'on a négligé les effets de l'anisotropie du déplacement chimique dans ce calcul du T_D , ceux-ci sont faibles à 10 Mhz et l'augmentation correspondante de la vitesse de relaxation serait seulement de 3 % environ. On a essayé les autres modèles de mouvements indépendants ou concertés, avec ou sans perte de mémoire sans obtenir un meilleur accord. Faudra-t-il attribuer cet écart à la présence de corrélations ? Il faudrait auparavant calculer l'importance de l'effet des corrélations sur le T_D .

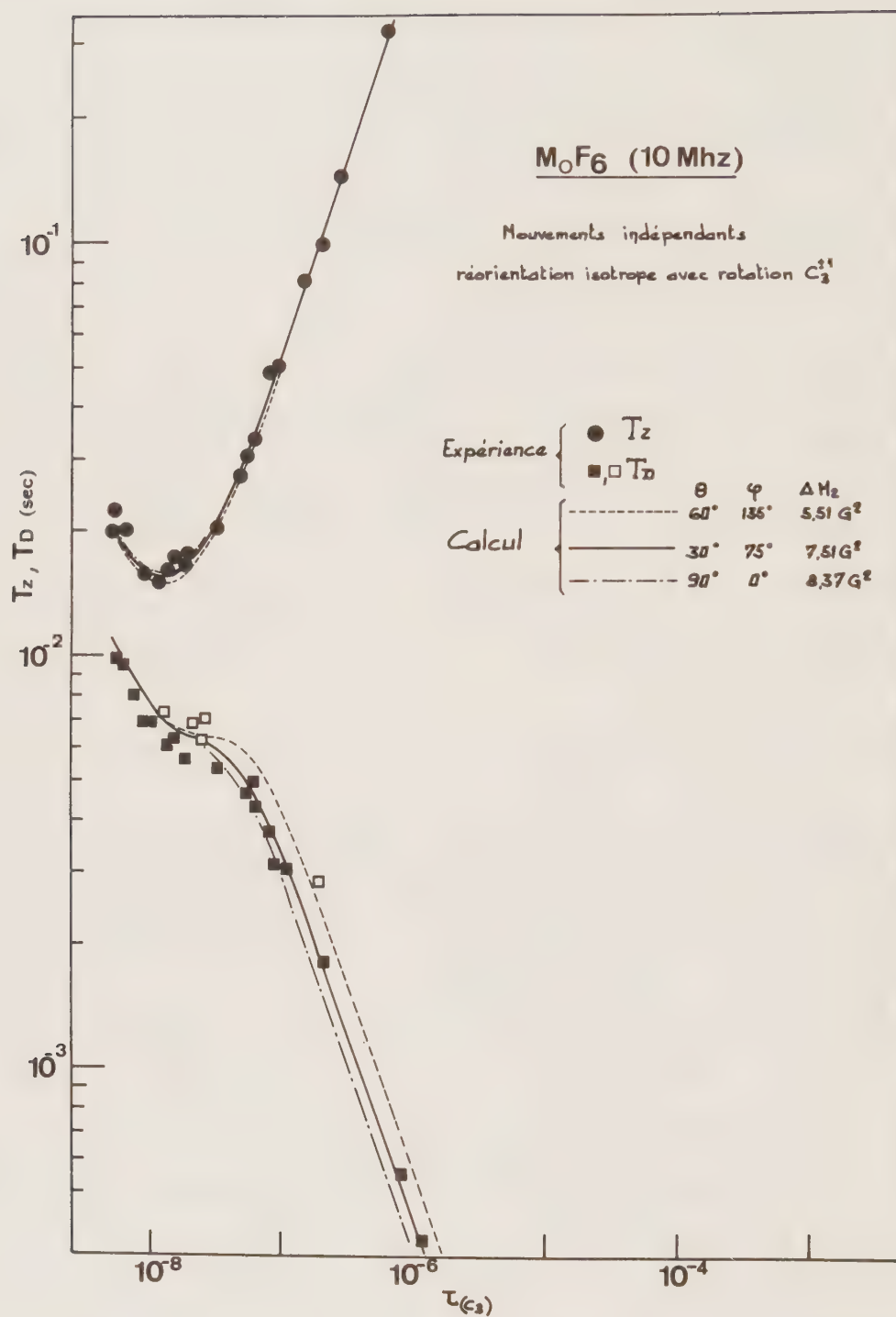


Figure 33 - Comparaison des valeurs calculées et expérimentales du T_Z et du T_D dans la région du minimum du T_Z . Les rectangles blancs correspondent à une série de mesures pour laquelle l'échantillon n'avait pas l'apparence d'un polycristal.

$\varphi = 75^\circ ; \theta = 30^\circ \rightarrow \Delta M_2 = 7.51 \text{ G}^2$							
q	Γ_3 (Γ_1, Γ_3)	Γ_4 (Γ_1, Γ_4)	Γ_5	(Γ_3, Γ_4)	(Γ_3, Γ_3)	(Γ_4, Γ_4)	λ
$w_O \tau \ll 1$ $\left\{ \begin{array}{l} s_q^{(x, <)} \# s_q^{(z)} \\ s_q^{(D, <)} \end{array} \right.$	0.201	0.152	0.425	0.093	0.027	0.101	3.15
	0.213	0.124	0.487	0.074	0.021	0.081	5.5
$w_O \tau \gg 1$ $\left\{ \begin{array}{l} s_q^{(D, >)} \\ s_q^{(x, >)} \end{array} \right.$	0.147	0.144	0.490	0.093	0.027	0.098	0.66
	0.147	0.152	0.474	0.096	0.028	0.101	1

$\varphi = 135^\circ ; \theta = 60^\circ \rightarrow \Delta M_2 = 5.615 \text{ G}^2$							
q	Γ_3 (Γ_1, Γ_3)	Γ_4 (Γ_1, Γ_4)	Γ_5	(Γ_3, Γ_4)	(Γ_3, Γ_3)	(Γ_4, Γ_4)	λ
$w_O \tau \ll 1$ $\left\{ \begin{array}{l} s_q^{(x, <)} \# s_q^{(z)} \\ s_q^{(D, <)} \end{array} \right.$	0.201	0.151	0.424	0.094	0.027	0.102	4.2
	0.213	0.127	0.479	0.077	0.022	0.083	7.45
$w_O \tau \gg 1$ $\left\{ \begin{array}{l} s_q^{(D, >)} \\ s_q^{(x, >)} \end{array} \right.$	0.353	0.157	0.254	0.098	0.027	0.111	0.735
	0.515	0.172	0.049	0.111	0.030	0.124	1

$\varphi = 0 ; \theta = 90^\circ \rightarrow \Delta M_2 = 8.36 \text{ G}^2$							
q	Γ_3 (Γ_1, Γ_3)	Γ_4 (Γ_1, Γ_4)	Γ_5	(Γ_3, Γ_4)	(Γ_3, Γ_3)	(Γ_4, Γ_4)	λ
$w_O \tau \ll 1$ $\left\{ \begin{array}{l} s_q^{(x, <)} \# s_q^{(z)} \\ s_q^{(D, <)} \end{array} \right.$	0.198	0.154	0.423	0.096	0.017	0.103	2.83
	0.214	0.123	0.488	0.074	0.021	0.080	4.9
$w_O \tau \gg 1$ $\left\{ \begin{array}{l} s_q^{(D, >)} \\ s_q^{(x, >)} \end{array} \right.$	0.040	0.133	0.612	0.093	0.028	0.094	0.65
	0.041	0.144	0.595	0.094	0.029	0.096	1

Tableau 16

Valeurs des coefficients s_q pour T_Z, T_X, T_D pour MoF_6 en réorientation isotrope et pour quelques orientations (θ, φ) du champ magnétique H_O ; rappelons que $\langle \Delta M_2 \rangle_\Omega = 7.58 \text{ G}^2$

En utilisant la même notation que pour le T_Z (4.68), on écrit :

$$\frac{1}{T_D(\omega_o \tau \gg 1)} = \lambda_D^{>} \Delta M_2 \sum_q s_q^{(D, >)} \tau_q \quad (4.82)$$

$$\frac{1}{T_D(\omega_o \tau \ll 1)} = \lambda_D^{<} \Delta M_2 \sum_q s_q^{(D, <)} \tau_q$$

On définit de même $\lambda_x^{>}$, $\lambda_x^{<}$, $s_q^{(x, >)}$, $s_q^{(x, <)}$

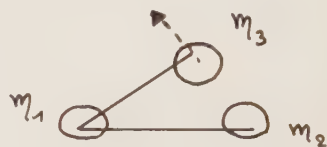
On trouvera dans le tableau 16 les valeurs des divers coefficients λ et s_q pour quelques orientations. On notera que c'est seulement pour T_D et pour T_X et quand $\omega_o \tau \gg 1$ que les coefficients s_q dépendant de façon sensible de l'orientation; cette dépendance provient essentiellement des termes intramoléculaires.

C - Valeur des termes contenant des fonctions de corrélation à trois spins

Des arguments qualitatifs laissent prévoir que les termes contenant des fonctions de corrélation à trois spins seront bien plus faibles que les autres. Considérons par exemple la somme des fonctions de corrélation de deux paires spins appartenant à trois molécules :

$$\sum_{m_3 \neq m_2} G_3'''(m_1 m_2 m_3)$$

on voit qu'elle revient, en quelque sorte, le vecteur intermoléculaire $(\overrightarrow{m_1 m_2})$ gardant une direction presque constante, à faire la somme sur toutes les orientations de l'espace d'une harmonique sphérique attachée au vecteur $(\overrightarrow{m_1 m_2})$. Cette moyenne est nulle; comme on a exclu de la sommation le terme $m_3 = m_2$, on peut même dire que, pour une somme restreinte aux molécules m_3 telles que leur distance par rapport à m_1 soit la même que celle de m_2 par rapport à m_1 , on aura



$$\sum_{m_3 \neq m_2} G_3'''(\underline{m}_1 \underline{m}_2 \underline{m}_3) \approx - G_3'(\underline{m}_1 \underline{m}_1)$$

$$d(m_3 m_1) = d(m_2 m_1)$$

En fait dans la somme, la fonction de corrélation est multipliée par des facteurs $\langle A_{ik}^{(o)} \rangle \dots$ dépendant eux aussi de l'orientation; mais le calcul montre que dans le cas considéré de MoF_6 en réorientation isotrope, les termes contenant des fonctions de corrélation à trois spins ne contribuent que pour 1 % à la vitesse de relaxation totale.

Il est difficile de prévoir s'il en serait de même dans le cas de réorientations anisotropes ou en présence de corrélation ou dans un cristal où la répartition des molécules s'éloigne beaucoup plus que dans les hexafluorures d'un empilement compact de molécules "quasi-sphériques".

D - Comportement asymptotique du T_D

Vu la longueur du calcul, on se contentera souvent de quelques lois approximatives simples, certaines justifiées par le calcul, d'autres plus empiriques. Nous allons nous placer dans le cas où il n'y a qu'un seul temps de corrélation τ_m pour tous les mouvements: mouvements concertés et avec perte de mémoire; pour considérer un cas plus général, il suffit de réintroduire les sommes $\sum_q s_q \tau_q$.

Dans le cas des mouvements assez lents pour que $\omega_o \tau \gg 1$, ce sont les termes à fréquence nulle $J^{(o)}(o)$ qui dominent. On néglige les termes correspondants des fonctions de corrélation à trois spins et il vient :

$$\frac{1}{T_D} = \frac{2\pi}{15} \gamma^4 \hbar^2 \frac{\sum_{ij} [\langle |A_{ij}^{(o)}|^2 \rangle - \langle |A_{ij}^{(o)}| \rangle^2] [9/2 \sum_{k \neq i,j} (\langle A_{ik}^{(o)} \rangle^2 + \langle A_{jk}^{(o)} \rangle^2)]}{\sum_{ij} \langle |A_{ij}^{(o)}| \rangle^2} \tau_m \quad (4.83)$$

soit

$$\frac{1}{T_D(\omega_o \tau \gg 1)} \approx \frac{2}{3} \Delta M_2 \tau_m \quad (4.84)$$

La réduction du second moment varie fortement avec l'orientation (5.60 à 8.40 G² pour MoF₆). Il en sera de même pour T_D ; remarquons aussi que l'on a toujours, strictement,

$$\frac{1}{T_x(\omega_o \tau \gg 1)} = \Delta M_2 \tau_m \quad (4.85)$$

indépendamment de l'orientation et donc aussi

$$\frac{T_D(\omega_o \tau \gg 1)}{T_x(\omega_o \tau \gg 1)} \approx \frac{3}{2} \quad (4.86)$$

Pour MoF₆ on a trouvé par le calcul une valeur de 1.4 à 1.6 suivant les orientations. Le calcul montre aussi que pour MoF₆ le T_Z dépend bien plus faiblement de l'orientation; en moyenne sur les orientations, on a :

$$\frac{\langle 1/T_D(\omega_o \tau \gg 1) \rangle_\Omega}{\langle 1/T_Z(\omega_o \tau \gg 1) \rangle_\Omega} = \frac{\omega_o^2}{2} \tau_m^2 \quad (4.87)$$

Dans le cas des mouvements rapides, il est bien plus difficile d'estimer simplement la valeur de T_D . Plutôt que de chercher à faire des approximations plus ou moins justifiées pour retrouver le résultat expérimental, disons seulement que le calcul donne pour MoF₆

$$\frac{T_Z(\omega_o \tau \ll 1)}{T_D(\omega_o \tau \ll 1)} \approx 1.7 \text{ à } 1.8$$

valeur observée également pour C₆H₆ (≈ 1.7) et C₆(CH₃)₆ (≈ 1.8) [49] légèrement inférieure

à celle que l'on a si l'hamiltonien relaxant est le couplage de chaque spin avec un champ magnétique fluctuant $h_i(t)$ [110], dans le cas où les $h_i(t)$ ne sont pas corrélés^{*}.

On notera encore que lorsque le T_Z est minimum, on a :

$$\frac{\langle 1/T_{Z\min} \rangle_{\Omega}}{\langle 1/T_D \rangle_{\Omega}} \simeq \frac{1}{2} \text{ à } \frac{1}{2.5} \quad (4.89)$$

Enfin, il peut être utile de remarquer que, en extrapolant pour les mouvements lents l'expression du T_Z pour les mouvements rapides on obtient, à partir de (4.84) et (4.67) :

$$\frac{\langle 1/T_Z (\omega_o \tau \ll 1) \rangle_{\Omega} \text{ extrapolé } \rightarrow \omega_o \tau \gg 1}{\langle 1/T_D (\omega_o \tau \gg 1) \rangle_{\Omega}} \simeq 5 \quad (4.90)$$

IV.3 - CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION T_Z et T_D POUR LES MOUVEMENTS TRES LENTS ($\omega_o \tau \gg 1$)

Quant les mouvements sont peu fréquents ($\omega_D \tau \gg 1$) tout en restant soudains, c'est-à-dire bien plus rapides que la fréquence de Larmor des spins nucléaires, la matrice densité n'est pas changée par le saut d'un atome, tandis que l'hamiltonien passe de la valeur $\mathcal{H}^{(i)}$ à la valeur $\mathcal{H}^{(f)}$. Le système dont l'équilibre a été perturbé par le saut, va alors pouvoir atteindre un nouvel état d'équilibre, en un temps T_2 c'est-à-dire avant le saut suivant. Ce nouvel état d'équilibre sera caractérisé par des températures de spin

$$\alpha_f = \alpha_i \frac{\text{Tr} \left\{ \mathcal{H}_Z^{(i)} \mathcal{H}_Z^{(f)} \right\}}{\text{Tr} \left\{ |\mathcal{H}_Z^{(i)}|^2 \right\}} \quad (4.90)$$

$$\beta_f = \beta_i \frac{\text{Tr} \left\{ \mathcal{H}_D^{(i)} \mathcal{H}_D^{(f)} \right\}}{\text{Tr} \left\{ |\mathcal{H}_D^{(i)}|^2 \right\}} \quad (4.91)$$

A - Relaxation de l'énergie dipolaire

Considérons un terme de l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_{Dij}^{(o)} = A_{ij}^{(o)} V_{ij}^{(o)}$; après un mouvement de l'un ou des deux spins, il prend la valeur

$$\mathcal{H}_{Dij}'^{(f)} = A_{ij}'^{(o)} V_{ij}^{(o)} \quad (4.92)$$

la variation de la température de spin due à ce mouvement est :

$$\delta\beta = -\beta A_{ij}^{(o)} (A_{ij}^{(o)} - A_{ij}'^{(o)}) \text{Tr} \left\{ |V_{ij}^{(o)}|^2 \right\} / \text{Tr} \left\{ |\mathcal{H}_D'|^2 \right\} \quad (4.93)$$

* Dans ce domaine, on a $T_X = T_Z$

soit $\tau_{ij}^{(K)}$ le temps moyen qui sépare deux modifications successives du vecteur $\vec{r}_{ij}$; en faisant la somme sur toutes les paires du réseau, il vient :

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{T_D} (\beta - \beta_0)$$

avec

$$\frac{1}{T_D} = \sum_{ij} A_{ij}^{(o)} \sum_K \frac{1}{\tau_{ij}^{(K)}} (A_{ij}^{(o)} - A_{ij}^{(K)}) / \sum_{ij} |A_{ij}^{(o)}|^2$$

où l'on désigne par $(\tau_{ij}^{(K)})^{-1}$ la probabilité par unité de temps pour qu'ait lieu le mouvement K de la paire (i,j) qui fasse passer le terme χ_{Dij} de la valeur initiale $A_{ij}^{(o)} V_{ij}^{(o)}$ à la valeur finale $A_{ij}^{(o),K} V_{ij}^{(o)}$ différente de la valeur initiale.

Si tous les $\tau_{ij}^{(K)}$ sont égaux (c'est le cas en particulier de la diffusion des atomes dans un cristal traité en détail par AILION et PEI, PINHO [36]) on a

$$\frac{1}{T_D} = \frac{1}{p \tau} \quad (4.96)$$

où p est un facteur de l'ordre de l'unité

$$\frac{1}{p} = \sum_{ij} A_{ij}^{(o)} (A_{ij}^{(o)} - A_{ij}^{(o)}) / \sum_{ij} |A_{ij}^{(o)}|^2 \quad (4.97)$$

Si les mouvements des paires ij sont dûs aux réorientations des molécules qui portent les spins i et j, on peut encore appliquer ici la méthode utilisée pour le calcul des fonctions de corrélation. En désignant de façon très générale par R_v les opérations de symétrie qui agissent sur les $A_{ij}^{(o)}$, il vient :

$$\frac{1}{T_D} = \sum_{ij} A_{ij}^{(o)} \sum_v \frac{1}{\tau_v} (1 - \frac{1}{n_v} \sum_{R \in Q_v} R) A_{ij}^{(o)} / \sum_{ij} |A_{ij}^{(o)}|^2 \quad (4.97)$$

en passant aux représentations irréductibles il vient :

$$\frac{1}{T_D} = \left\{ \sum_v \sum_{\mu \neq \Gamma_1} \sum_{ij} \frac{1}{\tau_{v,ij}^\mu} |F_{K,ij}^{\mu,(o)}|^2 \right\} / \left\{ \sum_{ij} |A_{ij}^{(o)}|^2 \right\} \quad (4.98)$$

où les $F_{K,ij}^{\mu,o}$ sont les combinaisons linéaires appropriées des $A_{ij}^{(o)}$ définies par les relations (4.6), (4.35) et (4.44) suivant le modèle du mouvement, exactement comme pour l'expression (4.65) du T_Z^{-1} dans le domaine $\omega_D \tau \ll 1$. La somme $\sum'$ est étendue à toutes les représentations qui ne sont pas invariantes pour les rotations considérées. Γ_1 est bien sûr toujours exclu, c'est-à-dire que l'on peut aussi écrire :

$$\frac{1}{T_D} = \frac{\Delta M_2}{M_2} \sum_q s_q^{(D,>)} \tau_q \quad (4.99)$$

B - Calcul du temps de relaxation de l'énergie Zeeman

Apparemment, les mouvements des atomes n'ont aucune influence sur la relaxation de l'énergie Zeeman (l'hamiltonien Zeeman ne contenant que des variables de spin, on aura $\mathcal{H}_Z^{(f)} = \mathcal{H}_Z^{(i)}$ et donc $\alpha_f = \alpha_i$

En fait, il n'est pas exact d'écrire la matrice densité

$$\sigma = 1 - \alpha \mathcal{H}_Z - \beta \mathcal{H}_D' \quad (4.100)$$

car les termes non diagonaux $\mathcal{H}_D''$, négligés, sont de l'ordre de grandeur de $\mathcal{H}_D'$; il est plus correct de prendre pour constantes de mouvement [116] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z^{(*)} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D'' \\ \text{et } \mathcal{H}_D^{(*)} &= \mathcal{H}_D' - i [R, \mathcal{H}_D^{(*)}] \end{aligned} \quad (4.101)$$

où l'opérateur infinitésimal R est défini par

$$\mathcal{H}_D'' = -i [R, \mathcal{H}_Z]$$

Cela ne modifie pas de façon sensible la vitesse de relaxation $1/T_D$ calculée plus haut; par contre $\mathcal{H}_Z^{(*)}$ contrairement à $\mathcal{H}_Z$ est maintenant dépendant du temps par l'intermédiaire de $\mathcal{H}_D''$ et on a :

$$\alpha_f = \alpha_i \frac{\text{Tr} \{ \mathcal{H}_D''^{(i)} \mathcal{H}_D''^{(f)} \}}{\text{Tr} \{ |\mathcal{H}_Z|^2 \}} \quad (4.102)$$

L'effet des mouvements sur les coefficients $A_{ij}^{(1)}$ et $A_{ij}^{(2)}$ se décrit de la même façon sur les $A_{ij}^{(0)}$ et on a évidemment :

$$\frac{1}{T_Z} = \frac{6\pi}{5N} \gamma^4 \hbar^2 \sum_{m=1,2} \sum_{\mu \neq \Gamma_1} \sum_{ij} \frac{1}{\tau_{(ij)}^\mu} \sum_K |F_{K,ij}^{\mu,m}|^2 \quad (4.103)$$

Cette relation est identique à la relation (4.65) prise dans la limite ($\omega_0 \tau \gg 1$) qui est donc valable pour toutes les valeurs du temps de corrélation, qu'il soit inférieur ou supérieur à ω_D^{-1} .

C - Expressions du T_Z et du T_D pour toutes les vitesses de mouvements

On peut aussi remarquer que le numérateur de l'expression (4.98) du T_D est identique à celui de l'expression (4.65) ou (4.103) du T_Z si l'on remplace les $A_{ij}^{(m)}$ par $A_{ij}^{(0)}$, ce qui simplifie considérablement les calculs numériques et permet d'obtenir des relations simples entre T_Z et T_D . En effet, si l'on fait la moyenne sur les orientations séparément sur les numérateurs et les dénominateurs, il vient rigoureusement (dans le cas des mouvements indépendants avec perte de mémoire) :

$$\frac{\langle T_Z \rangle_\Omega}{\langle T_D \rangle_\Omega} \approx \frac{3}{4} \frac{\omega_o^2}{\langle M_{2R} \rangle_\Omega} \quad (4.104)$$

Ainsi pour MoF_6 à 10 Mhz, avec $M_{2R} = 8.68 \text{ G}^2$ on calcule $T_Z/T_D = 5.4 \times 10^5$; on mesure 5.1×10^5 . En interpolant entre les formules (4.99), (4.84) et (4.88), on obtient une relation qui fournit la valeur du T_D que l'on ait $\omega_D \tau \gg 1$ ou $\omega_D \tau \ll 1$:

$$\langle \frac{1}{T_D} \rangle_\Omega = \frac{2}{3} \langle \Delta M_2 \rangle_\Omega \left(\frac{\tau_m}{1 + \frac{2}{3} \langle M_{2R} \rangle_\Omega \tau_m^2} + \frac{C_1 \tau_m}{1 + \omega_o^2 \tau_m^2} + \frac{C_2 \tau_m}{1 + 4\omega_o^2 \tau_m^2} \right) \quad (4.105)$$

où $C_1 + C_2 = 8$ et $C_1 \sim C_2/2$

Ce sont les valeurs de T_D déduites de cette expression et les valeurs de T_Z données par

$$\langle \frac{1}{T_Z} \rangle_\Omega = \frac{2}{3} \langle \Delta M_2 \rangle_\Omega \left(\frac{\tau_m}{1 + \omega_o^2 \tau_m^2} + \frac{4 \tau_m}{1 + 4\omega_o^2 \tau_m^2} \right) \quad (4.106)$$

qui ont été portées sur les figures 5 et 6.

De la relation (4.105) on peut déduire la position du minimum du T_D :

$$1/T_{D\min} = \langle \Delta M_2 \rangle_\Omega / \sqrt{6 \langle M_{2R} \rangle_\Omega} \text{ pour } \tau_m = \frac{3}{2} \langle M_{2R} \rangle_\Omega^{-1/2}$$

soit par exemple $T_{D\min} = 38 \mu\text{sec}$ pour MoF_6 .

IV.4 - CONCLUSION

En tirant partie des symétries des molécules et de leurs mouvements, on a pu calculer les temps de relaxation pour divers modèles de réorientations des molécules. Les vitesses de relaxation varient peu, que l'on choisisse un modèle ou l'autre - Ces légères différentes ont été chiffrées pour les hexafluorures.

L'ampleur des calculs qui auraient été nécessaires n'a pas permis de chiffrer l'effet des corrélations sur le T_D . Leurs effets sur le T_Z semblent très faibles, mais dans certains cas favorables, l'augmentation du second moment due aux corrélations des mouvements de deux molécules peut être substantielle et mesurable.

Des mouvements simultanés de deux molécules ("concertation") peuvent aussi exister ; un tel modèle peut être testé expérimentalement si l'on a un moyen de séparer les contributions intramoléculaire et intermoléculaire à la relaxation (par deutération, étude d'un mécanisme de relaxation purement intramoléculaire,...).

Ces considérations concernent des effets très fins et l'on désire souvent tirer simplement des informations sur les vitesses et les modèles des mouvements moléculaires - c'est ce que permettent quelques relations simples liant les vitesses de relaxation aux moments de la raie d'absorption et à la vitesse des mouvements ; encore faut-il savoir dans quelles conditions elles sont rigoureusement exactes.

On a montré que la vitesse de relaxation de l'énergie Zeeman était liée aux vitesses des mouvements par la même relation, que ceux-ci soient très lents ou plus rapides ($\omega_0 \tau \gg 1$ ou $\ll 1$), tandis que pour les mouvements très lents, la vitesse de relaxation de l'énergie dipolaire s'exprime par une relation en tous points identiques si l'on remplace les termes $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ de l'hamiltonien dipolaire par les termes $\Delta m = 0$ au numérateur, et $\text{Tr} \{ \mathcal{H}_Z^2 \}$ par $\text{Tr} \{ \mathcal{H}_D'^2 \}$ au dénominateur.

Tous ces calculs ont été illustrés par l'application aux hexafluorures, avec les modèles de mouvements envisagés dans les chapitres précédents lors de la discussion et de l'interprétation de résultats expérimentaux avec lesquels on obtient un accord convenable.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, des mouvements très divers, de réorientation ou de translation, ont été mis en évidence par résonance magnétique nucléaire, dans les hexafluorures solides. En mesurant la vitesse de la relaxation de l'énergie dipolaire, nous avons étendu cette étude aux mouvements très lents; en obtenant ainsi une information complémentaire de celles fournies par la vitesse relaxation de l'énergie Zeeman ou par les seconds moments de la raie d'absorption, on a pu dans certains cas distinguer plusieurs types de mouvements moléculaires coexistants. Depuis son application aux hexafluorures, cette méthode, très simple d'emploi, a déjà été utilisée dans notre laboratoire pour étudier les mouvements dans d'autres composés solides [132, 133].

Dans les hexafluorures MoF_6 et UF_6 en phase ordonnée, une analyse quantitative des valeurs du temps de relaxation de l'énergie Zeeman et du second moment de la raie d'absorption a permis de préciser le modèle du mouvement de réorientation; s'il est isotrope dans MoF_6 , dans UF_6 il a probablement lieu autour d'un seul axe de symétrie de la molécule. La mesure de la relaxation de l'énergie dipolaire nous a permis de montrer que ce mouvement de réorientation persiste à basse température; on a ainsi pu suivre le mouvement de réorientation depuis la transition solide-solide à -9.3°C ($\tau_R = 5.5 \times 10^{-9}$ sec.) jusqu'à -140°C ($\tau_R = 4$ sec.). Dans tout cet intervalle de température, la variation thermique de la vitesse du mouvement peut être décrite par une seule enthalpie d'activation apparente de 0.495 ± 0.005 eV. - Dans les solutions solides d' UF_6 dans MoF_6 (ou de MoF_6 dans UF_6), l'étude des vitesses de relaxation confirmée par celle des spectres d'absorption a montré que les molécules de MoF_6 se réorientent bien plus vite que les molécules d' UF_6 , excluant ainsi l'existence de corrélation entre les réorientations des molécules voisines.

Dans les hexafluorures purs en phase cubique plastique, l'étude de la relaxation transversale T_2 , et longitudinale T_1 en fonction de la fréquence a permis de mettre en évidence deux mouvements de molécules :

- un mouvement de translation (diffusion) assez lent; dans SF_6 et SeF_6 , ce mouvement a pu être étudié loin de la température de fusion en mesurant la vitesse de relaxation de l'énergie dipolaire ($\tau_d = 10^{-7}$ sec. à 1 sec.). On ne peut pas conclure de façon certaine quant au mécanisme de diffusion - Si à basse température il est probablement dû au déplacement de lacunes, à haute température, la

variation thermique de la vitesse du mouvement n'est plus la même : il s'agit sans doute alors de défauts plus complexes qui apparaissent à l'approche de la fusion.

- un mouvement de réorientation rapide qui influe sur la relaxation spin-réseau par l'intermédiaire de l'interaction spin-rotation modulée par les variations de vitesse angulaire des molécules. Cette interprétation des résultats des mesures de relaxation a été confirmée par la mesure de la largeur de raie Raman, qui fournit une détermination indépendante du temps de corrélation de l'orientation des molécules. Les temps de corrélation de l'orientation ou du moment angulaire des molécules varient peu à la fusion, confirmant ainsi que les phases haute température des hexafluorures sont bien des phases plastiques, tout le désordre orientationnel ayant été libéré à la transition solide - solide. Ces phases plastiques sont un modèle intéressant pour l'étude des liquides, puisque seul y existe le désordre d'orientation, sans couplage avec le mouvement de translation, bien plus lent.

Un calcul rapide des barrières de potentiel s'opposant à la réorientation des molécules en phase plastique montre que la configuration d'orientations imposée par la symétrie cubique ne correspond pas aux orientations instantanées des molécules, mais seulement à la moyenne de celles-ci prises sur un intervalle long devant les temps de mouvements.

Dans la solution solide UF_6 dans MoF_6 , en phase plastique, les UF_6 , comme les MoF_6 sont en mouvement de translation lent et de réorientation rapide. Les vitesses de mouvements de translation sont identiques pour les deux types de molécules - L'existence de phénomènes de relaxation croisée entre les aimantations des fluors de MoF_6 et de UF_6 masque la contribution éventuelle de l'interaction spin-rotation des molécules UF_6 . Des mesures d'effet overhauser statique à 10 et 30 Mhz ont montré que cette contribution à la relaxation existait mais n'ont pas permis d'en préciser la valeur. Des mesures à 60 Mhz, actuellement en cours, devraient pouvoir fournir cette information.

Dans cette solution en phase liquide, les molécules de UF_6 se réorientent un peu plus lentement que celles de MoF_6 .

Les valeurs des largeurs de raie dans les solutions solides, en phase ordonnée et en phase plastique, montrent que les solutions solides étudiées sont homogènes, excluant la formation d'aggrégats de molécules solutées.

S'il n'est pas possible, actuellement de prévoir a priori la vitesse du mouvement de diffusion, aucune des lois semi-empiriques proposées jusqu'ici n'étant vraiment satisfaisante, la comparaison avec les résultats obtenus pour d'autres cristaux plastiques ou pour les gaz rares (seuls cristaux moléculaires se prêtant convenablement à des calculs théoriques) fait apparaître que le temps de corrélation de diffusion τ_d mesuré juste avant la fusion varie remarquablement peu d'un composé à l'autre ($\tau_d(T_F) \approx 2 \cdot 10^{-7}$ sec.).

On a d'ailleurs fait la même constatation pour les hexafluorures en phase ordonnée; que ces composés soient purs ou en solution, la vitesse de réorientation, à la

température transition solide-solide, reste constante; elle est d'ailleurs la même pour tous les composés globulaires à symétrie endosphérique étudiés jusqu'ici par RMN.

Il semble donc que juste avant la transition du premier ordre qui va libérer un certain type de désordre, le mouvement correspondant (réorientation "isotrope", ou diffusion) existe déjà en phase ordonnée, sa vitesse à la température de transition étant presque indépendante du composé pour une série de molécules de même symétrie.

Les calculs des temps de relaxation ont été effectués en tenant compte des symétries des molécules et de leurs réorientations, ce qui a permis de traiter simultanément, et sans augmentation appréciable du temps de calcul plusieurs modèles différents pour le mouvement de réorientation. Les modèles envisagés ne conduisent pas à des vitesses de relaxation très différentes.

On a en particulier recherché dans quelles conditions il est possible de mettre en évidence des corrélations (ou concentrations) entre mouvements de molécules voisines.

Le calcul du temps T_D de relaxation de l'énergie dipolaire a été effectué dans le domaine des "collisions faibles" ($\omega_D \tau \ll 1$). L'application à MoF_6 fournit un bon accord avec les résultats expérimentaux.

La vitesse de relaxation de l'énergie Zeeman a été calculée dans le cas des collisions fortes ($\omega_D \tau \gg 1$). Elle est liée à la vitesse des mouvements par la même relation que dans le cas des collisions faibles.

Les expressions des temps de relaxation étant assez complexes (en particulier celle du T_D), on donne enfin quelques relations approchées, plus simples, qui suffiront pour beaucoup d'applications.

Tous ces calculs ont été illustrés par l'application aux hexafluorures.

APPENDICE A

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

RAPPELS ET DEFINITIONS [24, 25, 26]

A.1 - L'HAMILTONIEN

Des noyaux possédant un spin I possèdent aussi un moment magnétique nucléaire $\gamma \hbar I$, où γ est le rapport gyromagnétique du noyau.

Si l'on place ces noyaux dans un champ magnétique fixe H_0 , l'hamiltonien qui représente l'énergie Zeeman de couplage entre les spins nucléaires et ce champ est donné par

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z &= \sum_i \gamma \hbar \vec{I}_i \cdot \vec{H}_0 \\ &= \omega_0 \sum_i I_z^i \end{aligned} \quad (A.1)$$

où ω_0 est la fréquence de précession de Larmor des spins I^i autour du champ H_0 pris comme axe de quantification O_z .

Les phénomènes de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) s'observent généralement quand on irradie un système de spins placés dans un champ magnétique H_0 fixe avec un champ magnétique haute fréquence H_1 de fréquence ν proche ou égale à leur fréquence $\omega_0/2\pi$ de précession de Larmor dans ce champ magnétique H_0 . Ainsi des noyaux de fluor ^{19}F placés dans un champ magnétique de 10 KG résoneront à la fréquence de 40.055 Mhz.

Il est commode pour décrire ces phénomènes de R.M.N. de considérer les systèmes de spins dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor $\omega_0/2\pi$ (ou à la fréquence de mesure ω) autour de l'axe défini par le champ magnétique H_0 et dans le sens correspondant au signe du moment gyromagnétique des noyaux.

Dans le référentiel tournant à la fréquence $\vec{\omega}$, le champ magnétique H_0 vu par les spins devient

$$H_0 - \frac{\omega}{\gamma} = \frac{\omega - \omega_0}{\gamma} = \frac{2\pi \Delta}{\gamma} \quad (A.2)$$

Si bien que le champ total vu par les spins dans le référentiel tournant est (Figure A.1) :

$$H_{\text{eff}} = \left[\left(H_0 - \omega/\gamma \right)^2 + H_1^2 \right]^{1/2}$$

En réalité, les spins I ne sont pas isolés. Ils interagissent entre eux et

et avec le reste du système. Nous ne citerons ici que les couplages qui ont une influence dans les phénomènes de RMN que nous avons étudiés :

- le couplage dipolaire magnétique des spins I entre eux;
- les déplacements chimiques;
- les couplages indirects des spins I entre eux;
- l'interaction spin-rotation.

L'hamiltonien de couplage dipolaire magnétique entre les spins I s'écrit :

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < j} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{|r_{ij}|^5} \left\{ (\vec{I}_i \cdot \vec{r}_{ij}) - |\vec{r}_{ij}|^2 (\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j) \right\} \quad (\text{A.4})$$

cet hamiltonien peut se développer en un produit de deux opérateurs tensoriels, l'un fonction de variables de spin, l'autre fonction des variables d'espace

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{i,j} \sum_{m=-2}^{+2} A_{ij}^{(m)} V_{ij}^{(m)} \quad (\text{A.5})$$

avec

$$A_{ij}^{(m)} = \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|^3} Y_2^m(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

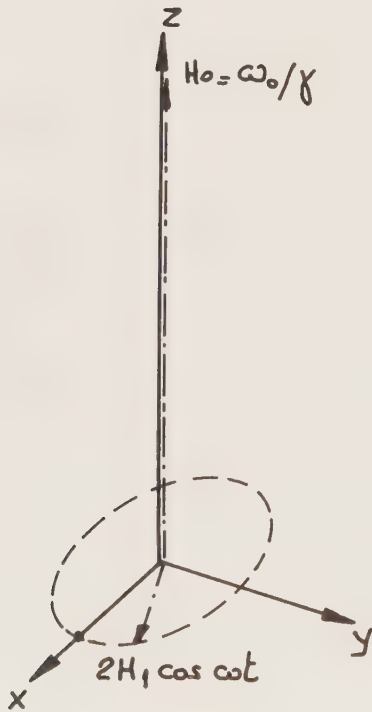
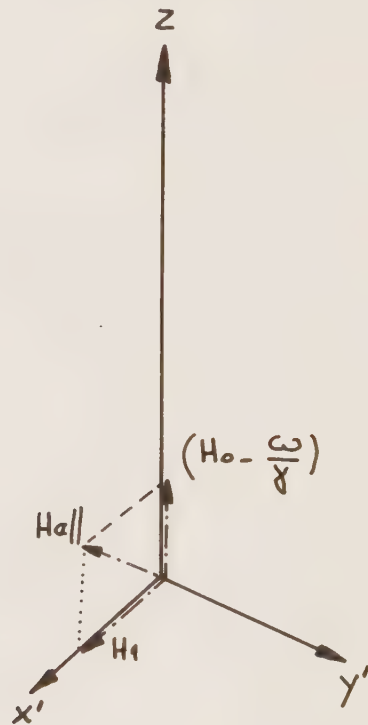


Fig. A.1

(a)

Référentiel du laboratoire



(b)

Référentiel tournant à la fréquence $\omega/2\pi$

où les $Y_2^{(m)}$ sont les harmoniques sphériques des angles $(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ que fait le vecteur inter-nucléaire $\vec{r}_{ij}$ avec le champ magnétique extérieur H_0 . Les $V_2^{(m)}$ sont bâtis à partir de $V_2^{(0)}$ par les relations [106] :

$$\begin{aligned} [I_Z, V_K^{(m)}] &= \hbar m V_K^{(m)} \\ [I_{\pm}, V_K^{(m)}] &= \hbar \left\{ (K \pm m) (K \pm m + 1) \right\}^{1/2} V_K^{(m \pm 1)} \end{aligned}$$

Les expressions des V_{2ij}^m et Y_{2ij}^m sont données ci-dessous :

m	V_{2ij}^m	$Y_2^m(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$
0	$4 I_2^i I_Z^j - (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j)$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)$
± 1	$\mp \sqrt{6} (I_2^i I_{\pm}^j + I_{\pm}^i I_Z^j)$	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta_{ij} \sin \theta_{ij} e^{\pm i \varphi_{ij}}$
± 2	$\sqrt{6} (I_{\pm}^i I_{\pm}^j)$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta_{ij} \sin \theta_{ij} e^{\pm 2i \varphi_{ij}}$

(A. 7)

Typiquement, le champ magnétique moyen créé à l'emplacement d'un spin nucléaire par ses voisins est de l'ordre du gauss pour les noyaux ^{19}F . D'autres noyaux tels que ^{95}Mo , ^{183}W que l'on trouve dans les hexafluorures créeront des champs bien plus faibles de l'ordre de 0.1 gauss ou même moins.

L'hamiltonien de déplacement chimique

$$\mathcal{H}_0 = \gamma \hbar \sum_i \vec{I}_i \cdot \sigma_i \cdot \vec{H}_0 \quad (\text{A. 8})$$

représente l'effet d'écran des couches électroniques qui entourent le noyau et modifient légèrement le champ magnétique vu par celles-ci. Le champ magnétique vu par les spins a alors une composante $H_0 + h_1^z$ parallèle au champ extérieur H_0 et des composantes h_1^y et h_1^x perpendiculaires à ce champ extérieur. Cet effet dépend de l'environnement chimique du noyau. En général, ce n'est que dans les liquides où les élargissements dipolaires sont absents, que l'on observera les faibles déplacements des raies de résonance dûs à la partie isotrope σ_0 du tenseur de déplacement chimique. Pour le ^{19}F on pourra avoir des valeurs $|\sigma| \sim 10^{-3}$ (c'est-à-dire $h_z \sim 2.5$ gauss pour $H_0 = 2500$ gauss). Cette valeur, bien plus importante que ce que l'on observe usuellement pour les protons, peut se traduire par des effets sensibles même dans les solides.

Il peut aussi exister un couplage indirect entre les spins nucléaires

$$\mathcal{H}_J = \hbar \sum_{i,k} \vec{I}_i \cdot A_{ik} \cdot \vec{S}_k$$

Ses effets ne se manifestent que lorsque la différence de fréquence de Larmor entre les spins I et S est supérieure ou égale au couplage A. Quelques valeurs de la partie diagonale du tenseur A, mesurées dans les hexafluorures liquides sont données dans la table 3.

Enfin, les spins nucléaires peuvent être couplés avec les champs magnétiques créés par la rotation de la molécule :

$$\mathcal{H}_{SR} = \sum_i \vec{I}_i \cdot C_i \cdot \vec{J}$$

où $\vec{J}$ est le moment angulaire de la molécule. C'est le couplage spin-rotation. Les composantes du tenseur spin-rotation ne sont pas connues pour tous les hexafluorures; cependant on peut montrer [7,42] que leur valeur est étroitement reliée à celle du tenseur de déplacement chimique. Comme avec les déplacements chimiques, on observera donc pour le ^{19}F , dûs à l'interaction spin-rotation, des effets très importants, et inusuels en RMN du proton.

Toutes les expériences que nous avons faites ont été réalisées en champ fort, c'est-à-dire $H_0 = 2500$ à 15000 gauss. Tous les couplages cités sont alors bien plus faibles que le couplage Zeeman vis-à-vis duquel on peut les traiter comme des perturbations

$$\mathcal{H}_D, \mathcal{H}_\delta, \mathcal{H}_J, \mathcal{H}_{SR} \ll \mathcal{H}_Z$$

Au premier ordre, seule la partie de ces couplages qui commute avec l'hamiltonien Zeeman (partie séculaire) va lever la dégénérescence de ses niveaux d'énergie, tandis que la partie non séculaire de ces interactions pourra, si elle dépend du temps, induire des transitions entre les niveaux d'énergie du système.

A.2 - COMPORTEMENT "LIQUIDE"

Du point de vue de la résonance magnétique nucléaire, les systèmes vont se classer en deux catégories suivant la valeur de l'interaction dipolaire moyenne résiduelle.

Si le mouvement module toute l'interaction dipolaire et si le temps de corrélation de ce mouvement est suffisamment court :

$$\omega_D \tau \ll 1$$

où

$$\omega_D \approx |\mathcal{H}_D|/\hbar$$

l'interaction dipolaire moyenne résiduelle est nulle. Du point de vue de la RMN, le système se comporte comme un "liquide"; le comportement du système de spins peut être décrit par les équations de BLOCH. La raie d'absorption est lorentzienne

$$g(\omega) = \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

Le retour à l'équilibre du système perturbé va dépendre de trois constantes de temps : le temps T_1 de relaxation de l'aimantation longitudinale, le temps T_2 de relaxation de l'aimantation transversale, et le temps T_x de relaxation de l'aimantation le long du champ radio-

fréquence. Ces divers temps de relaxation peuvent se calculer par la théorie de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (BPP) [47]. Si le mouvement module l'interaction dipolaire, en utilisant l'expression (A.5) de $\mathcal{H}_D$, on obtient les relations suivantes entre les vitesses de relaxation et les densités spectrales :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{4\pi}{5} [J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)] \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{4\pi}{5} \left[\frac{3}{2} J^0(0) + \frac{5}{2} J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right]$$

avec
$$J^{(n)}(n\omega_0) = \sum_{i,j} \int_0^\infty \langle A_{ij}^{(n)*}(0) A_{ij}^{(n)}(t) \rangle \cos n\omega_0 t \, dt \quad (\text{A.14})$$

On fait en général l'approximation des fonctions de corrélation exponentielles, à moins de disposer de modèles plus appropriés : celui de TORREY [67], par exemple, dans le cas de la relaxation due à un mouvement de translation des molécules.

A.3 - COMPORTEMENT "SOLIDE" [25]

Si le mouvement laisse subsister une interaction dipolaire moyenne résiduelle, soit qu'il ne module pas toute l'interaction dipolaire $\langle \mathcal{H}_D \rangle \neq 0$, soit qu'il soit trop lent $\tau\omega_D \gg 1$, le système est pour la RMN un "solide".

L'interaction dipolaire résiduelle maintient un couplage entre les différents spins et lève la dégénérescence des niveaux Zeeman.

Le spectre d'absorption a alors une largeur statique [114]; et pour décrire le comportement dynamique du système de spin on doit faire appel à l'hypothèse des températures de spin [25, 34].

A.4. - SECONDS MOMENTS

Le calcul théorique des formes de raie dans les solides est un travail d'une telle ampleur que l'on préfère caractériser les raies d'absorption par leurs moments

$$M_n = \frac{\int (\omega - \omega_0)^n g(\omega - \omega_0) \, d\omega}{\int g(\omega - \omega_0) \, d\omega}$$

Le premier moment est toujours choisi nul. On étudie le second moment, beaucoup plus rarement le quatrième moment plus fastidieux à calculer théoriquement [114] et plus difficile à mesurer expérimentalement avec précision puisque la contribution des ailes de la courbe, où le rapport signal sur bruit est faible, a une plus grande importance. Le troisième moment qui caractérise l'assymétrie de la raie d'absorption est en général nul mais peut être utilisé pour étudier les formes de raie en présence de déplacements chimiques anisotropes [103].

Le second moment, en présence d'un mouvement moléculaire, pourra prendre deux valeurs différentes M_{2R} second moment du réseau rigide, et $\bar{M}_2$, second moment en présence de mouvement, selon que la vitesse du mouvement τ^{-1} est plus lente ou plus rapide que l'interaction dipolaire exprimée en unités de fréquence $\omega_D \tau \gg 1$ ou $\ll 1$.

Pour un réseau rigide, on a :

$$M_{2R} = \overline{\Delta \omega_2} = \frac{12\pi}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \left| Y_2^0(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) / r_{ij}^3 \right|^2 + \frac{16\pi}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \left| Y_2^0(\theta_{ik}, \varphi_{ik}) / r_{ik}^3 \right|^2 \quad (A.16)$$

où les spins I sont ceux dont on observe le spectre de résonance, et les spins S des spins différents, c'est-à-dire tels que $\omega_I - \omega_S \gg |\mathcal{H}_D|/\hbar$; la somme sur j est prise sur les spins identiques, et la somme sur k sur les spins différents. La contribution au second moment des spins différents est plus faible que celle des spins identiques : en effet, si les fréquences de Larmor des deux espèces de spins diffèrent d'une quantité plus grande que les largeurs de raie, les termes de flip-flop $I_+ S_-$ deviennent inefficaces pour élargir les raies de résonance.

En présence d'un mouvement rapide le second moment devient :

$$M_2 = \frac{12\pi}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \left| \langle Y_2^0(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) / r_{ij}^3 \rangle \right|^2 + \frac{16\pi}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \left| \langle Y_2^0(\theta_{ik}, \varphi_{ik}) / r_{ik}^3 \rangle \right|^2 \quad (A.17)$$

Dans les échantillons polycristallins il faut prendre la moyenne du second moment sur toutes les orientations du cristal. La relation

$$\int_{\Omega} Y_2^0(\theta, \varphi) Y_2^0(\theta', \varphi') d\Omega = \frac{1}{8\pi} (3 \cos^2 \omega - 1) \quad (A.18)$$

où ω est l'angle de deux directions (θ, φ) et (θ', φ') permet d'obtenir la moyenne désirée pour les seconds moments. C'est elle aussi que l'on utilisera pour calculer les moyennes sur les orientations des vitesses de relaxation.

Dans la zone intermédiaire $\omega_D \tau \sim 1$, on peut relier la valeur du second moment à la vitesse du mouvement par une formule du type [47, 104] :

$$M_2 = \bar{M}_2 + (M_{2R} - \bar{M}_2) \frac{2}{\pi} \text{Arc tg} \left\{ \alpha \tau \sqrt{M_{2R} - \bar{M}_2} \right\} \quad (A.19)$$

qui est peu précise étant donné que α est une constante numérique que l'on sait être de l'ordre de l'unité, mais qui dépend de la forme de la raie.

On trouvera par exemple dans l'article de VAN DER HART et GUTOWSKY [103], l'expression des moments en présence de déplacements chimiques anisotropes.

A.5 - METHODES EXPERIMENTALES DE RMN EN IRRADIATION CONTINUE

Pour enregistrer un spectre de résonance magnétique, le niveau du champ radiofréquence reste constant et le champ magnétique extérieur est balayé à travers la résonance. Suivant la vitesse de ce balayage, on aura :

a - Le passage lent : le balayage est lent devant la vitesse de relaxation nucléaire ; le système est à chaque instant en équilibre thermique avec le réseau.

Pour détecter les faibles signaux que donnent les solides, on superpose au balayage lent une modulation du champ extérieur de faible amplitude (environ 1/10 de la largeur de raie) et de basse fréquence (typiquement ~ 20 Hz). Le signal modulé à basse fréquence est détecté avec un détecteur en phase (lock-in). La courbe enregistrée est alors la dérivée du signal de passage lent (absorption $g(\Delta)$ ou dispersion) si le niveau radio-fréquence est suffisamment faible (c'est-à-dire que le système de spins ne reçoit pas plus d'énergie qu'il ne peut en écouler vers le réseau).

La forme du signal, dans les solides, à haut niveau RF a été étudiée par SOLOMON et EZRATTY [105] et par GOLDMANN [25].

b - Le passage rapide s'observe quand la vitesse de balayage est plus rapide que les temps de relaxation spin-réseau du système.

Suivant le niveau radiofréquence, on aura :

- le passage adiabatique rapide où la vitesse de passage reste lente devant la fréquence de précession de Larmor des spins autour du champ H_1 dans le référentiel tournant

$$\frac{dH}{dt} \ll \gamma H_1^2 \quad (A.20)$$

le système est alors toujours en équilibre et l'aimantation reste pratiquement alignée sur le champ effectif $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1 + \vec{\Delta}H$. On peut utiliser ce phénomène pour mesurer le temps de relaxation spin-réseau de l'aimantation longitudinale : un premier passage adiabatique renverse l'aimantation longitudinale au temps la laissant anti-parallèle à sa direction initiale vers laquelle elle revient sous l'effet des couplages spin-réseau suivant la loi

$$M_z(t + \delta t) = M_z(\infty) (1 - 2 \exp - \delta t/T_1) \quad (A.21)$$

l'amplitude du signal pendant un second passage effectué au temps $(t + \delta t)$, proportionnelle à $M_z(t + \delta t)$, permet de suivre ce retour à l'équilibre.

- Si les temps de relaxation deviennent courts, comme dans les "liquides visqueux", il devient difficile de remplir la condition (A.20) tout en balayant rapidement devant les temps de relaxation. Le passage n'est plus adiabatique. On parlera alors de "passage rapide saturant". S'il n'est alors plus possible de renverser l'aimantation à chaque passage, on peut encore cependant la laisser dans un état très éloigné de l'équilibre, et suivre son évolution en examinant l'amplitude du signal après un second passage. Elle obéit alors à une loi du type :

$$M_z(t + \delta t) = M_z(\infty) [1 - \alpha \exp - \delta t/T_1] \quad (A.22)$$

où $0 < \alpha < 2$

Ces méthodes ont été utilisées pour mesurer les vitesses de relaxation dans les hexafluorures en phase cubique plastique qui se comporte pour la RMN comme un liquide visqueux.

Le temps de relaxation mesuré en présence d'un champ radiofréquence dépend en fait de l'écart à la résonance. Si les temps de relaxation T_1 et T_2 sont différents, il faut, pour mesurer le temps de relaxation longitudinal T_1 que la relaxation ait lieu pendant que l'on est hors résonance d'une quantité ΔH telle que

$$\left(\frac{\Delta H}{H_1} \right)^2 \gg \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{A. 23})$$

- Si, au contraire, le balayage est suffisamment rapide,

$$\frac{dH}{dt} \gg \gamma H_1^2 \quad (\text{A. 24})$$

l'aimantation ne peut pas suivre le champ effectif dans le référentiel tournant et l'aimantation longitudinale voit sa valeur diminuer très peu à chaque passage : c'est le passage rapide légèrement saturant. Ce type de balayage, qui a été étudié dans le cas des solides par GOLDMAN, CHAPPELLIER et VU HOANG CHAU [58] peut être utilisé pour mesurer le temps de relaxation longitudinal, ou calibrer le champ radiofréquence. Le signal d'absorption est alors proportionnel à la forme de raie $g(\Delta)$ quel que soit le niveau d'irradiation. Ceci permet d'obtenir directement la forme de raie $g(\Delta)$; en répétant ces passages et en accumulant le signal dans un analyseur multicanaux, il est alors possible d'augmenter le rapport signal sur bruit ; le gain en S/B est supérieur à ce que l'on pourrait obtenir avec un détecteur synchrone, car on peut choisir le niveau RF pour lequel le signal est maximum sans modifier la forme de raie.

A.6 - METHODES RMN EN IMPULSIONS

Au lieu d'irradier le système de spins de façon continue, on peut lui appliquer des impulsions très brèves de champ radiofréquence $H_1 \cos(\omega_0 \tau + \varphi)$, dont la durée τ soit de l'ordre de grandeur du temps de précession de l'aimantation à la fréquence de Larmor

$$\omega_1 / 2\pi = \gamma H_1 / 2\pi \quad (\text{A. 25})$$

autour du champ H_1 dans le référentiel tournant à la fréquence $\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$

Pour définir une impulsion, on donne :

- l'angle θ dont elle fait tourner l'aimantation $\theta = \gamma H_1 \tau$ (A. 26)
- l'angle φ du champ H_1 , qui définit son orientation, c'est-à-dire celle de l'axe de rotation des spins dans le référentiel tournant.

Ainsi, quand on applique à l'instant t une impulsion (θ, φ) à la fréquence de Larmor des spins $\omega_0 / 2\pi$ à un système dont l'aimantation est alignée sur le champ H_0 , au temps $t + \tau$, juste après l'impulsion, les composantes de l'aimantation dans le référentiel

tournant seront (Figure A.2)

<u>avant</u>		<u>après</u>
$M_z(t) = M_0$	—————→	$M_z(t + \tau) = M_0 \sin \theta$
$M_y(t) = 0$	impulsion	$M_y(t + \tau) = M_0 \cos \theta \cos \varphi \quad (A.27)$
$M_x(t) = 0$	(θ, φ)	$M_x(t + \tau) = M_0 \cos \theta \sin \varphi$

- et parfois la durée de l'impulsion τ ou l'amplitude du champ H_1 (données équivalentes puisqu'elles sont liées par la relation (A.26)).

Si la fréquence $\omega/2\pi$ du champ RF est différente de la fréquence de Larmor $\omega_0/2\pi$, l'aimantation tourne autour du champ effectif $\vec{H}_{\text{eff}} = (\vec{H}_0 - \frac{\omega}{\gamma}) + \vec{H}_1$ d'un angle $\theta = \gamma H_{\text{eff}} \tau$. Aussi, quand les fréquences de Larmor d'un système de spins sont dispersées sur une largeur $\delta\omega$, il faudra, si l'on veut que tous les spins tournent d'un même angle, que $H_{\text{eff}} \neq H_1$ pour tous les spins, c'est-à-dire $H_1 \gg \delta\omega/\gamma$. Ainsi dans les solides utilise-t-on un champ tournant de l'ordre de 50 gauss pour une largeur de raie ΔH de quelques gauss.

a - Précession libre

Après une impulsion (θ, ϕ) à la fréquence ω , l'aimantation a une composante dans le plan x o y perpendiculaire au champ magnétique extérieur H_0 . Un détecteur de phase, à la fréquence ω permet alors de séparer les composantes de l'aimantation en phase $M_x(t)$ et en quadrature $M_y(t)$ avec le champ radiofréquence $H_1 \cos \omega t$. Ces composantes décroissent comme les fonctions $G_x(t)$ et $G_y(t)$ transformées de Fourier, à la fréquence $(\omega - \omega_0)$, des parties symétriques et asymétriques du spectre d'absorption centré en ω_0 :

$$G_x(t) - i G_y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega - \omega_0) \exp -i (\omega - \omega_0) t \, d(\omega - \omega_0) \quad (A.27)$$

On a alors

$$G_y(t) = \sum_n (-1)^n \frac{M_{2n} t^{2n}}{(2n)!} \quad \text{et} \quad G_x(t) = \sum_n (-1)^n \frac{M_{(2n+1)} t^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

où les M_n sont les moments (A.15) de la raie d'absorption. Si la raie d'absorption est symétrique, à la résonance on a : $G_x(t) = 0$ (ce critère, commode pour se placer à la résonance dans le cas des raies symétriques, n'est plus utilisable pour les hexafluorures à basse température dont la raie d'absorption est asymétrique et où l'on ne peut pas annuler $G_x(t)$).

Si la précession libre est suffisamment longue pour que l'on puisse mesurer avec précision la courbure à l'origine $\left(\frac{d^2}{dt^2} G_y(t)\right)_{t=0}$ malgré le temps mort, on pourra en déduire le second moment de la raie d'absorption. Pour les solides usuels, cette méthode est peu précise, vu les durées respectives du temps mort t_m et de la précession libre t_1 (typiquement $t_m = 10 \mu\text{sec}$ à 10 Mhz ; $t_1 \sim 40 \mu\text{sec}$ pour une raie d'absorption large de 3 gauss), mais permet d'obtenir rapidement l'allure de la variation du second moment en fonction de la

température.

b - Mesure du temps de relaxation de l'aimantation longitudinale.

Après une impulsion d'angle θ , à l'instant $t = 0$ l'aimantation $M_z(0 + \tau)$ n'a plus sa valeur d'équilibre $M_z(\infty)$ mais vaut $M_z(\infty) \cos \theta$. Elle retourne vers sa valeur d'équilibre sous l'effet des couplages spin-réseau. Ce retour à l'équilibre peut être observé en mesurant au bout d'un temps δt variable la valeur de $M_z(t)$. Si la relaxation est exponentielle, $M_z(t)$ évoluera suivant la loi

$$M_z(\delta t) = M_z(\infty) [1 - (1 - \cos \theta) \exp - \delta t / T_z]$$

On mesure $M_z(\delta t)$ en appliquant une seconde impulsion à l'instant δt .

On utilise généralement l'une des deux séquences de deux impulsions

$$\left[\left(\frac{\pi}{2}, 0 \right) - \delta t - \left(\frac{\pi}{2}, 0 \right) \right]$$

ou
$$\left[\left(\pi, 0 \right) - \delta t - \left(\frac{\pi}{2}, 0 \right) \right]$$

que l'on répète à des intervalles longs devant T_z , en faisant varier δt et l'on enregistre l'amplitude du signal $M_z(\delta t + \tau) = M_z(\delta t)$ après la seconde impulsion

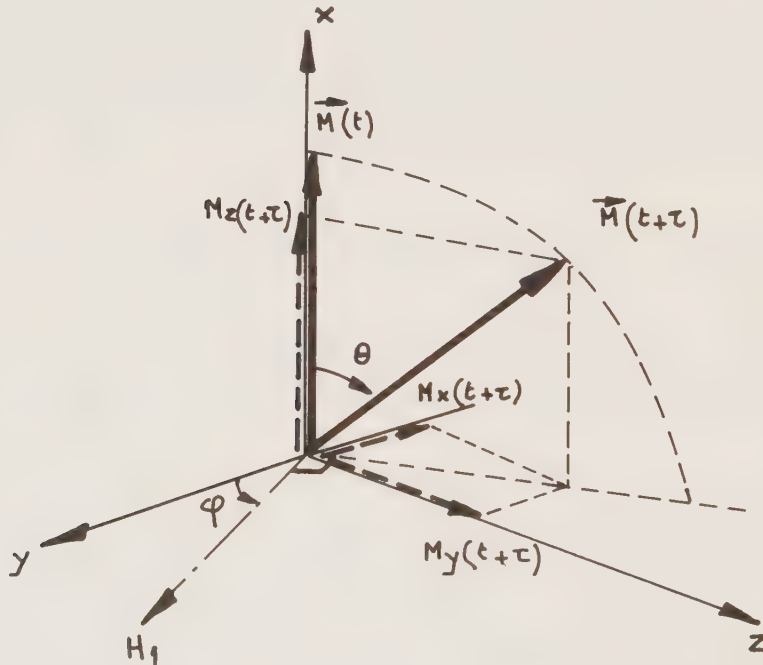


Figure A.2 - Effet d'une impulsion (θ, φ) de durée $\tau = \theta / \gamma H_1$ appliquée à l'instant t sur l'aimantation $\vec{M}$ alignée sur Oz.

c - Mesure du temps de relaxation transversal

Si le champ magnétique est suffisamment homogène, la constante de temps de décroissance de l'aimantation transversale dans un liquide fournit directement le temps de relaxation transversal T_2 . Mais si le T_2 est très long, les inhomogénéités du champ magnétique peuvent devenir prépondérantes dans la décroissance de l'aimantation transversale. Cette décroissance n'est alors plus totalement irréversible et l'application d'une impulsion d'angle π au temps τ après l'impulsion initiale $(\frac{\pi}{2}, 0)$ entraînera la formation d'un "écho" au temps 2τ [78, 79]. L'amplitude de cet écho est proportionnelle à $\exp(-t/T_2 - (1/2)(\gamma G)^2 D t^3)$ où G est le gradient transversal du champ magnétique H_0 et D le coefficient d'autodiffusion des molécules dans le liquide. Si G ou D sont suffisamment faibles, on pourra mesurer le T_2 par la méthode des échos de spin sinon il faut faire appel aux trains d'impulsions [79].

APPENDICE B

RELAXATION CROISEE

CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION

Les phénomènes de relaxation croisée entre les aimantations de deux spins non identiques sont bien connus [24, 126]. Le cas auquel on s'intéresse est peu différent. Un spin est ici couplé par interaction dipolaire à plusieurs spins non identiques ce qui tend à augmenter les effets de la relaxation croisée ; mais il est aussi couplé à plusieurs spins identiques, ce qui tend à diminuer l'importance relative des phénomènes de relaxation croisée.

D'autre part, on s'intéresse ici au domaine des temps de corrélation longs : $\omega_0 \tau \gg 1$. Les phénomènes vont être un peu différents de ce que l'on observe dans les liquides peu visqueux ($\omega_0 \tau \ll 1$).

B.1 - RELAXATION CROISEE DANS UN SYSTEME DE SPINS "PRESQUE IDENTIQUES".

On considère un système de spins "presque identiques" c'est-à-dire tels que leurs fréquences de Larmor soient suffisamment différentes pour qu'il existe deux aimantations distinctes, mais tel que leur différence soit très petite devant la vitesse du mouvement qui module l'hamiltonien

$$(\omega_I - \omega_S) \tau \ll 1 \quad (B.1)$$

On posera alors

$$\omega_O \simeq \omega_I \simeq \omega_S \quad \text{et} \quad (\omega_I - \omega_S) \simeq 0 \quad (B.2)$$

Ces spins seront ici des spins des noyaux de fluor F_U et F_{Mo} ayant deux déplacements chimiques différents, suivant qu'ils sont dans une molécule de UF_6 ou une molécule de MoF_6 . Le mouvement est un mouvement de diffusion qui module les interactions dipolaires intermoléculaires moyennes (comme les molécules sont en réorientation bien plus rapide que la translation, la valeur moyenne des interactions dipolaires intramoléculaires est nulle, et inefficace pour la relaxation). L'hamiltonien d'interaction dipolaire modulé par le mouvement de diffusion s'écrit :

$$\mathcal{H}_D = \mathcal{H}_D (F_M - F_M') + \mathcal{H}_D (F_M - F_U) + \mathcal{H}_D (F_U - F_U') \quad (B.3)$$

L'évolution des deux aimantations :

$$M_M^Z = \sum_i I_{M,i}^Z \quad \text{et} \quad M_U^Z = \sum_k I_{U,k}^Z \quad (\text{B.4})$$

sous l'effet du couplage dipolaire entre les spins est décrite par le système d'équations :

$$\frac{d m_M}{dt} = -\frac{1}{T_{1MM}} m_M - \frac{1}{T_{1MU}} m_U ; \quad \frac{d m_U}{dt} = -\frac{1}{T_{1UU}} m_U - \frac{1}{T_{1UM}} m_M \quad (\text{B.5})$$

où l'on a posé :

$$m_M = M_M^Z(t) - M_M^Z(\infty) ; \quad m_U = M_U^Z(t) - M_U^Z(\infty) \quad (\text{B.6})$$

Dans l'approximation (B.2), les expressions [24] des constantes de temps se simplifient et il vient * :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1MM}} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) & \left[\frac{3}{2} \sum_{j=M} \left\{ J_{ij}^{(1)}(\omega_0) + J_{ij}^{(2)}(2\omega_0) \right\} \right. \\ & \left. + \sum_{k=U} \left\{ \frac{1}{12} J_{ik}^{(0)}(0) + \frac{3}{2} J_{ik}^{(1)}(\omega_0) + \frac{3}{4} J_{ik}^{(2)}(2\omega_0) \right\} \right] \quad (\text{B.7}) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T_{1MU}} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\sum_{i=M} \left\{ -\frac{1}{12} J_{ik}^{(0)}(0) + \frac{3}{4} J_{ik}^{(2)}(2\omega_0) \right\} \right] \quad (\text{B.8})$$

où les sommes sur i et j sont des sommes sur les spins F_{Mo} , les sommes sur k des sommes sur les spins F_U ; les temps de relaxation T_{1UU} et T_{1UM} s'obtiennent par permutation des indices M et U , i et k , j et l .

On simplifie le calcul des sommes en supposant une répartition uniforme des spins des deux espèces sur tous les sites (ce qui peut ne pas être vrai instantanément, mais l'est certainement à l'échelle des temps de relaxation mesurés), et en faisant l'hypothèse de l'identité des mouvements de diffusion de toutes les molécules. Ainsi on aura :

$$\sum_{i=\text{tous les spins } F_{Mo}} J_{ik}^{(1)}(\omega_0) = \alpha_{Mo} \sum_{i=\text{tous les sites}} J_{ik}^{(1)}(\omega_0) = \alpha_{Mo} I(\omega_0) \quad (\text{B.9})$$

Comme l'on sait par ailleurs que pour l'interaction dipolaire

$$\frac{J_{ik}^{(0)}(\omega_0)}{6} = J_{ik}^{(1)}(\omega_0) = \frac{J_{ik}^{(2)}(\omega_0)}{4}$$

on obtient finalement :

* On a conservé ici la définition des opérateurs $V_{2ij}^{(m)}$ utilisée dans la référence [24]. Celle qui est donnée dans l'appendice A (A.7) n'en diffère que par des coefficients numériques.

$$\frac{1}{T_{1MM}} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\alpha_{Mo} \left\{ \frac{3}{2} I(\omega_0) + 6 I(2\omega_0) \right\} + \alpha_U \left\{ \frac{1}{2} I(0) + \frac{3}{2} I(\omega_0) + 3 I(2\omega_0) \right\} \right] \quad (B.11a)$$

$$\frac{1}{T_{1MU}} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\alpha_U \left\{ -\frac{1}{2} I(0) + 3 I(2\omega_0) \right\} \right] \quad (B.11b)$$

Le spectre de puissance $I(\omega_0)$ a été calculé par TORREY et al. [67] dans le cas d'une diffusion isotrope ; c'est en portant ces valeurs dans les expressions (B.11) que l'on a interprété les résultats expérimentaux.

Cependant une approximation simple, qui n'est pas très éloignée de la réalité, permet de mieux saisir le comportement du système : on suppose que la fonction de corrélation de l'hamiltonien dipolaire modulé par le mouvement, est exponentielle ; c'est-à-dire que l'on a :

$$\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) I(\omega_0) = Q \frac{2\tau}{1+\omega_0^2 \tau^2}$$

dans l'approximation $\omega_0 \tau \gg 1$ on obtient alors :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1MM}} &= Q\tau \left\{ \alpha_{Mo} \frac{6}{\omega_0^2 \tau^2} + \alpha_U \right\} ; \frac{1}{T_{1UU}} = Q\tau \left\{ \alpha_{Mo} + \alpha_U \frac{6}{\omega_0^2 \tau^2} \right\} \\ \frac{1}{T_{1MU}} &= Q\tau \left\{ -\alpha_M \right\} ; \frac{1}{T_{1UM}} = Q\tau \left\{ -\alpha_U \right\} \end{aligned} \quad (B.13)$$

Le système (B.5) se résout facilement et l'on trouve :

$$m_M(t) = m_M^+ \exp -t/T_+ + m_M^- \exp -t/T_- \quad (B.14)$$

$$m_U(t) = m_U^+ \exp -t/T_+ + m_U^- \exp -t/T_-$$

$$\text{avec } (m_M^+ / m_U^+) = \rho_+ ; m_U^+ = + (m_M(0) - (\rho_+) m_U(0)) / (\rho_+ - \rho_-) \quad (B.15)$$

$$\text{où } \rho_{\pm} = \frac{T_{1UM}}{2} \left\{ \left[\frac{1}{T_{1MM}} - \frac{1}{T_{1UU}} \right] \pm \left[\left(\frac{1}{T_{1MM}} - \frac{1}{T_{1UU}} \right)^2 + \frac{4}{T_{1MU} T_{1UM}} \right]^{1/2} \right\} \quad (B.16)$$

$$\text{et } \frac{1}{T_{\pm}} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{1}{T_{1MM}} + \frac{1}{T_{1UU}} \right] \pm \left[\left(\frac{1}{T_{1MM}} + \frac{1}{T_{1UU}} \right)^2 + \frac{4}{T_{1UM} T_{1MU}} \right]^{1/2} \right\} \quad (B.17)$$

Dans l'approximation ci-dessus $\omega_0 \tau \gg 1$ et avec $\alpha_U / \alpha_{Mo} \ll 1$ il vient finalement :

$$\begin{aligned} m_M^+ &= \alpha_U m_M(0) - \alpha_M m_U(0) ; m_U^+ = \alpha_M m_U(0) - \alpha_U m_M(0) \\ m_M^- &= \alpha_M m_M(0) + \alpha_M m_U(0) ; m_U^- = \alpha_U m_U(0) + \alpha_U m_M(0) \end{aligned} \quad (B.18)$$

$$\frac{1}{T_+} = Q \tau \quad (\text{B. 19})$$

$$\frac{1}{T_-} = \frac{6 Q}{\omega_0^2 \tau} \quad (\text{B. 20})$$

Ces deux constantes de temps peuvent être comparées aux temps de relaxation que l'on a dans MoF_6 pur :

$$\frac{1}{T_{2(\text{MoF}_6 \text{ pur})}} = \frac{9}{2} Q \tau \quad (\text{B. 21})$$

$$\frac{1}{T_{1(\text{MoF}_6 \text{ pur})}} = \frac{6 Q}{\omega_0^2 \tau}$$

Ainsi, si l'on ne tient compte que des effets de la diffusion, T_- sera égal au T_1 dans MoF_6 pur et T_+ à 4,5 fois le T_2 de MoF_6 pur.

B. 2 - RELAXATION TRANSVERSALE T_2

Avec les mêmes hypothèses pour le modèle du mouvement, on trouve facilement en utilisant les expressions classiques du temps de relaxation transversal T_2 , dans l'approximation $\omega_0 \tau \gg 1$:

$$\frac{1}{T_{2M}} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\frac{3}{8} \alpha_{\text{Mo}} + \frac{5}{24} \alpha_U \right] J^{(0)}(0) \quad (\text{B. 22})$$

Dans le domaine $\omega_0 \tau \gg 1$ le rapport des vitesses de relaxation transversales dues aux spins identiques et aux spins non identiques est donné par :

$$\frac{1/T_2 \text{ (identiques)}}{1/T_2 \text{ (différents)}} = \frac{9}{5} \quad (\text{B. 23})$$

C'est l'analogue, dans le domaine $\omega_0 \tau \gg 1$ de "l'effet 3/2" dans le domaine $\omega_0 \tau \ll 1$. Dans l'approximation des fonctions de corrélation exponentielles on aura :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{2M}} &= \frac{9}{2} Q \tau \left[\alpha_M + \frac{5}{9} \alpha_U \right] \\ \frac{1}{T_{2U}} &= \frac{9}{2} Q \tau \left[\frac{5}{9} \alpha_M + \alpha_U \right] \end{aligned} \quad (\text{B. 24})$$

B. 3 - MODIFICATION D'AMPLITUDE DU SIGNAL PAR EFFET OVERHAUSER.

L'accroissement de l'une des aimantations quand on sature l'autre (effet Overhauser) est donné, pour $\omega_0 \tau \ll 1$ et pour l'aimantation des F_U par exemple :

$$K_U = \frac{M_U^Z - M_U^Z(\infty)}{M_U^Z(\infty)} = \frac{\alpha_M}{\alpha_U} \frac{1}{2 + 3 \frac{\alpha_U}{\alpha_M}} \quad (\text{B. 25})$$

c'est-à-dire :

$$K_U = \frac{1}{3} \left(\frac{\alpha_M}{\alpha_U} \right)^2 \quad \text{si} \quad \alpha_U \gg \alpha_M \quad (\text{B. 26})$$

$$K_U = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_M}{\alpha_U} \right) \quad \text{si} \quad \alpha_U \ll \alpha_M \quad (\text{B. 27})$$

L'augmentation du signal par effet Overhauser n'est pas ici le même que dans le cas d'une paire de spins non identiques : un spin est en effet, ici, en interaction avec plusieurs spins identiques et non identiques, en proportions α_U et α_M , qui tendent respectivement à diminuer ou renforcer les phénomènes de relaxation croisée.

Par contre, pour $\omega_o \tau \gg 1$, la présence des termes $J^{(0)}(0)$ rend efficaces seulement les termes entre spins différents, et l'on obtient alors, comme pour une paire de spins isolés :

$$K = -1 \quad (\text{B. 28})$$

indépendamment des concentrations dès que $\omega_o \tau \gg \sqrt{\frac{6\alpha_U}{\alpha_M}}$

APPENDICE C

CALCUL DES TRACES INTERVENANT DANS L'EXPRESSION DE LA VITESSE T_D^{-1} DE RELAXATION DE L'ENERGIE DIPOLAIRE

L'expression du temps de relaxation de l'énergie dipolaire fait intervenir la quantité :

$$Q = \text{Tr} \left\{ \left[V_{2tu}^{(0)}, V_{2ij}^{(m)} \right] \left[V_{2vw}^{(0)}, V_{2rs}^{(m)*} \right] \right\} \quad (\text{C.1})$$

où l'opérateur $V_{2ij}^{(m)}$ est une comparante d'un opérateur tensoriel de rang 2 agissant sur l'espace des spins i et j -

On écrit encore

$$Q = (-1)^m \text{Tr} \left\{ \left[V_{2tu}^{(0)}, V_{2ij}^{(m)} \right] \left[V_{2vw}^{(0)}, V_{2rs}^{(-m)} \right] \right\} \quad (\text{C.2})$$

Les commutateurs se calculent par application répétée de la formule

$$\begin{aligned} [A_i A_j, B_i B_j] &= [A_i, B_i] B_j A_j + A_i B_i [A_j, B_j] \\ &= [A_i, B_i] A_j B_j + B_i A_i [A_j, B_j] \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

où les opérateurs A_i, B_i agissent dans l'espace du spin i , A_j et B_j dans celui du spin j , d'où $[A_i, A_j] = [B_i, B_j] = [A_i, B_j] = [A_j, B_i] \equiv 0$. Les commutateurs de l'expression (C.2) sont évidemment nuls si les quatre spins i, j, t, u (ou v, w, r, s) sont différents).

Il faut ensuite faire le produit des deux expressions obtenues et en prendre la trace. Ce calcul a d'abord été fait à la main, mais étant donné sa longueur, on a jugé utile de le vérifier en le faisant exécuter par ordinateur.

Pour obtenir une formule directement utilisable par le calculateur, on a exprimé l'expression (C.2) sous forme d'une trace de produits d'opérateurs tensoriels de rang 1 (moments angulaires) par application répétée du théorème de Wigner-Eckkart [106].

Expression d'un opérateur tensoriel de rang 2 en produit d'opérateurs tensoriels de rang 1.

On peut écrire les opérateurs $V_{2ij}^{(m)}$:

$$V_{2ij}^{(m)} = K \sum_{m_1, m_2} (112 \ m \mid 1 \ m_1 \ 1 \ m_2) I_{1i}^{(m_1)} I_{1j}^{(m_2)} \quad (\text{C.4})$$

où les opérateurs $I_1^{(m)}$ sont définis par :

$$I_1^{(0)} = I_z \quad ; \quad I_1^{+1} = \frac{I_+}{\sqrt{2}}$$

les coefficients de couplage des moments angulaires $(1_1 1_2 1 m | 1_1 m_1 1_2 m_2)$ sont définis comme dans la référence [106]. Leur valeur peut être calculée facilement par un sous-programme de la bibliothèque mathématique de l'ordinateur IBM 360-91 de Saclay; le coefficient K est déterminé par identification de l'expression (C.4) de l'opérateur $V_2^{(2)}{}_{ij}$ avec l'expression correspondante du tableau (A.7), soit :

$$K = (2 \sqrt{6}) / (1122 | 1111) \quad (C.5)$$

Commutateur de deux opérateurs tensoriels de rang 1

Le produit de deux opérateurs tensoriels de rang 1 s'écrit :

$$I_{1i}^{(m_1)} I_{1i}^{(m_2)} = \sum_{\ell} C(\ell) T_{\ell i}^m (11 \ell m | 1 m_1 1 m_2)$$

où $C(\ell)$ est une constante qui ne dépend que de ℓ et de la nature de T .

Le commutateur s'écrit :

$$\left[I_{1i}^{(m_1)}, I_{1i}^{(m_2)} \right] = \sum_{\ell} C(\ell) T_{\ell i}^m \left\{ (11 \ell m | 1 m_1 1 m_2) - (11 \ell m | 1 m_2 1 m_1) \right\}$$

Etant donné la relation de symétrie $(11 \ell m | 1 m_1 1 m_2) = (-1)^{2-\ell} (11 \ell m | 1 m_2 1 m_1)$

et l'inégalité triangulaire $0 \leq \ell \leq 2$

seul le terme $\ell = 1$ est différent de zéro - d'où

$$\left[I_{1i}^{(m_1)}, I_{1j}^{(m_2)} \right] = C I_{1i}^m \left\{ 2 (11 1 m | 1 m_1 1 m_2) \right\} \delta_{ij} \quad (C.6)$$

Le coefficient C est déterminé en considérant un commutateur particulier :

$$\left[I_{1i}^{(+1)}, I_{1i}^{(-1)} \right] = -\frac{1}{2} [I_+, I_-] = -I_z \text{ soit } C = -1 / \left\{ 2 (1110 | 111-1) \right\} \quad (C.7)$$

En décomposant l'expression (C.2) à l'aide de (C.3), (C.4), (C.6), il vient une expression où ne figurent plus que des produits d'opérateurs tensoriels de rang 1

dont il est facile de calculer la trace.

Les résultats du calcul figurent dans le tableau suivant :

V_2°	V_2^m	V_2°	V_2^m	$Q / (2^N \times N)$		
t u	i j	v w	r s	m		
				0	1	2
i j	i j	i j	i j	0	27/2	0
i k j k	i j i j	i k j k	i j i j	9/2	21/4	15/2
i k j k	i j i j	i j i j	i k j k	-9/2	15/4	3/2
i k j k	i j i j	i k j k	j k i k	0	3/2	6
i k j k	i j i j	j k i k	i k j k	0	3/4	3
i k j k	i j i j	i j i j	j k i k	0	3/4	3
i k j k	i j i j	j k i k	i j i j	0	3/2	6
i j i j	i j i j	i k j k	i k j k	0	27/4	0

$$\text{Valeurs de } Q = \text{Tr} \left\{ [V_{2tu}^{(o)}, V_{2ij}^{(m)}] [V_{2vw}^{(o)}, V_{2rs}^{(-m)}] \right\}$$

Pour toutes les combinaisons des paires de spin ne figurant pas dans le tableau ou n'en dérivant pas par permutation circulaire [$\curvearrowright$ i, j, k], on a $Q \equiv 0$.

REFERENCES

- [1] J. TIMMERMANS,
J. Phys. Chem. Solids, 18, 1, (1961)
- [2] J.G. ASTON,
Physics and Chemistry of the organic solid state,
ed. par D. Fox, Inter science Publishers, New-York (1963), Vol.I, p. 543
- [3] A.R. UBEHOLDE,
Melting and Crystal Structure, Oxford (1965)
- [4] L.M. AMZEL et L.N. BECKA,
J. Chem. Solids 30, 521, (1969)
- [5] J.A. POPLE et F.E. KARASZ,
J. Phys. Chem. Solids, 18, 28, (1961)
F.E. KARASZ et J.A. POPLE,
J. Phys. Chem. Solids, 20, 294, (1961)
- [6] W.R. HACKELMANN et P.S. HUBBARD,
J. Chem. Phys., 39, 2688, (1963)
- [7] P. RIGNY et J. VIRLET,
J. Chem. Phys., 47, 4645, (1967)

- [8] B. WEINSTOCK,
Record Chem. Progr., (Kresge - Hooker Sci. Lib.), 23, 23, 1962.
- [9] P. HENKEL et W. KLEMM,
Z. Anorg. Chem., 222, 70, (1935).
- [10] P. RIGNY et A. DEMORTIER,
C.R. Acad. Sci. Paris, 263 B, 1408 (1966).
- [11] J.L. HOARD et J.D. STROUPE,
"Chemistry of Uranium", p. 325 - 350, rapport TID - 5290
- [12] P. RIGNY,
Thèse de 3è. Cycle. Rapport CEA-R-2827 (1965).

- [13] P. RIGNY,
Exchange Reaction, AEIA, Vienne (1965), p.399.
- [14] R. BLINC, V. MARINKOVIĆ, E. PIRKMAJER, I. ZUPANČIĆ et S. MARICIC,
J. Chem. Phys. 38, 2474, (1963).
- [15] S. SIEGEL et D.A. NORTHROP,
Inorg. Chem. 5, 2187 (1966).
- [16] W.J. DUNNING,
J. Phys. Chem. Solids, 18, 21 (1961).
- [17] J. MICHEL, M.DRIFORD et P. RIGNY,
J. Chim. Phys. 67, 31, (1970).
- [18] J. MICHEL,
Thèse C.N.A.M. 1970.
- [19] D.W. OSBORNE, F. SCHREINER, J.G. MALM, H. SELIG et L. ROCHESTER,
J. Chem. Phys. , 44, 2802, (1966).
- [20] J.J. KATZ et E. RABINOWITCH,
The Chemistry of Uranium.
- [21] A. BONDI,
J. Appl. Phys. , 37, 4643, (1966).
- [22] A. EUCKEN et E. SCHRODER,
Z. Phys. Chem. , B 41, 307, (1938).
- [23] L.E. TREVOROW, M.J. STEINDLER, D.V. STEIL et J.T. SAVAGE,
Rapport ANL - 7240.
- [24] A. ABRAGAM,
The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, (1961).
- [25] M. GOLDMAN,
Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in solids, Oxford (1970).
- [26] C.P. SLICHTER,
Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York (1963).
- [27] E.R. ANDREW et P.S. ALLEN,
J. Chim. Phys. , 63, 85, (1966).
- [28] J. JEENER et P. BROEKAERT,
Phys. Rev. , 157, 232, (1967).
- [29] P.S. HUBBARD,
Phys. Rev. , 109, 1153, (1958).
- [30] L.K. RUNNELS,
Phys. Rev. , 134, A 28, (1964).
- [31] R.L. HILT, P.S. HUBBARD,
Phys. Rev. , 134, A 392, (1964)
- [32] M.F. BAUD et P.S. HUBBARD,
Phys. Rev. , 170, 384, (1968)
- [33] J.L. CAROLAN et T.A. SCOTT,
J. of Magn. Res. , 2, 243, (1970).

- [34] J. JEENER,
Advances in Magnetic Resonance, 3, 205, 1968.
- [35] D.C. AILION et C.P. SLICHTER,
Phys. Rev. Letters, 12, 168 (1964); Phys. Rev., 137, A 235 (1965);
C.P. SLICHTER et D.C. AILION,
Phys. Rev., 135, A 1099 (1964)
- [36] D.C. AILION et PEI-PIN HO,
Phys. Rev., 168, 662 (1968).
- [37] R. BLINČ, E. PIRKMAJER, J. SLIVNIK et I. ZUPANČIČ,
J. Chem. Phys. 45, 1488 (1966).
- [38] M.R. BARR,
Ph. D. Thesis, university of British Columbia (1968).
- [39] M.L. AFANAS'EV, S.P. GABUDA, A.G. LUNDIN, A.A. OPALOVSKY et C.A. KHADOYANIDI,
Izo. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk (1968) 4, 18.
- [40] R. BLINČ, E. PIRKMAJER, I. ZUPANČIČ et P. RIGNY,
J. Chem. Phys., 43, 3417 (1965).
- [41] R. BLINČ, G. LAHAJNAR, E. PIRKMAJER et I. ZUPANČIČ,
XIVE Colloque Ampère, North Holland Publ. Co., 1967, p. 1068.
- [42] P. RIGNY,
Thèse, Orsay (1967).
- [43] R. BLINČ et G. LAHAJNAR,
Phys. Rev. Letters, 19, 685 (1967).
- [44] Ref. 25, p. 169.
- [45] J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE,
High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon Press, 1966, p. 931.
- [46] W. Mc. FARLANE, A. NOBLE et J. WINFIELD,
Chem. Phys. letters, 6, 547 (1970).
- [47] N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL et R.V. POUND,
Phys. Rev. 73, 679 (1948).
- [48] P. RIGNY et J. VIRLET,
J. Chem. Phys., 51, 3807 (1969)
- [49] R. VAN STEENWINKEL,
Z. Naturforsch., 24a, 1526 (1969).
- [50] J. VIRLET et P. RIGNY,
Chem. Phys. letters, 4, 501 (1970).
- [51] C. BROT,
Chem. Phys. letters, 3, 319 (1969).
- [52] C. BROT et I. DARMON,
J. Chem. Phys., 53, 2271 (1970)

- [53] A.I. KITAIGORODSKII,
Organic Chemical Cristallography, Consultant Bureau, New York (1961)
- [54] J.G. POWLES et H.S. GUTOWSKY,
J. Chem. Phys. , 21, 1704 (1953).
- [55] J.G. ASTON, B. BOLGER, R. TRAMBARULO et H. SEGALL,
J. Chem. Phys. , 22, 460 (1954).
- [56] J.E. ANDERSON et W.P. SLICHTER,
J. Chem. Phys. , 41, 1922 (1964).
- [57] J.E. ANDERSON,
Mol. Cryst. and liq. cryst. , 11, 343 (1970)
- [58] M. GOLDMAN, M. CHAPPELLIER et VU HOANG CHAU,
Phys. Rev. 168, 301 (1968)
- [59] LASSE NIEMELÄ et MATTI NIEMELÄ,
Ann. Acad. Sci. Fennicae, A VI, 341.
- [60] H.A. RESING,
J. Chem. Phys. , 37, 2575 (1962)
- [61] H.A. RESING,
Mol. Cryst. 9, 101(1969).
- [62] M.J.R. HOCH et F.A. RUSHWORTH,
Proc. Phys. Soc. , 83, 949 (1964)
- [63] J.M. CHEZEAU et J. DUFOURCQ,
Mol. Phys. 20, p.305 (1971).
- [64] S.B.W. ROEDER et D.C. DOUGLASS,
J. Chem. Phys. 52, 5525 (1970).
- [65] G.R. MILLER et H.S. GUTOWSKY,
J. Chem. Phys. , 39, 1983 (1963).
- [66] J.G. ASTON, Q.R. STOTTELMAYER et G.R. MURRAY,
J. Am. Chem. Soc. , 82, 1281 (1960)
- [67] H.C. TORREY,
Phys. Rev. , 92, 962 (1953) ; 96, 960 (1964)
H.A. RESING et H.C. TORREY ,
Phys. Rev. 131, 1102 (1963).
- [68] M. EISENSTAD et A.G. REDFIELD,
Phys. Rev. , 132, 635 (1963).
- [69] W.R. HACKELMANN et P.S. HUBBARD,
J. Chem. Phys. 39, 2688 (1963).
- [70] J. VIRLET et P. RIGNY,
C.R. Acad. Sci. Paris, 267 B, 1238 (1968)
- [71] M. DRIFFORD, P. RIGNY et J. VIRLET
(à paraître au J. de Physique).

- [72] P.S. HUBBARD,
Phys. Rev. 131, 1155 (1963).
- [73] G.B. GUTHRIE et J.P. Mc CULLOUGH,
J. Phys. Chem. Solids, 18, 53 (1961)
- [74] P. DELVALLE,
Bull. Soc. Chim. 9, 1961 (1963)
- [75] H.M. HAWTHORNE et J.N. SHERWOOD,
Trans. Far. Soc. 66, 1783, 1792, 1799 (1970)
- [76] G.J. OLIVIE et P.M. ROBINSON,
Mol. Cryst. Liq., 12, 379, (1971).
- [77] P.B. BLADON, N.C. LOCKHART et J.N. SHERWOOD,
Mol. Phys. 20, 577 (1971).
- [78] E. HAHN,
Phys. Rev. 80, 580 (1950)
- [79] H.Y. CARR et E.M. PURCELL,
Phys. Rev., 94, 630 (1954).
S. MEIBOOM et D. GILL,
Rev. Sci. Instr., 29, 688 (1968).
- [80] B. WEINSTOCK,
J. Phys. Chem. Solids, 18, 86 (1961).
- [81] E.F. WESTRUM,
J. Chim. Phys., 63, 46 (1966).
- [82] G.M. HOOD et J.N. SHELWOOD,
J. Chim. Phys. 63, 21 (1966).
J.N. SHERWOOD,
Mol. Cryst., 9, 37 (1969)
- [83] Y. ADDA et J.A. PHILIBERT.
La diffusion dans les solides. Paris (1966).
- [84] H.R. GLYDES et J.A. VENABLES,
J. Phys. Chem. Solids, 29, 1093 (1968)
J.J. BURTON et G. JURA,
J. Phys. Chem. Solids, 27, 961 (1966); 28, 705 (1967);
M. DOYAMA et R.M.T. COTTERILL,
Phys. Rev., 1, 832 B (1970).
- [85] R.H. BAUGHMAN et D. TURNBULL,
J. Phys. Chem. Solids, 32, 1375 (1971)
- [86] J.H. STANGE et M. TERENZI,
Mol. 19, 275 (1970)
- [87] J.J. BURTON,
Solid State communications, 82 (1970)

- [88] R.H. BEAUMONT, H. CHIHARA, J.A. MORRISON,
Proc. Phys. Soc. 78, 1462 (1961)
D.L. LOSEE et R.O. SIMMONS,
Phys. Rev. 172, 934 (1968)
- [89] W.M. YEN et R.E. NORBERG,
Phys. Rev., 131, 269 (1963).
- [90] H. BLUM et J.N. SHERWOOD,
Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 10, 381 (1970)
- [91] E.O. STEJSKAL et J.E. TANNER,
J.Chem. Phys., 42, 288 (1965)
J.E. TANNER,
J. Chem. Phys., 52, 2523 (1970)
- [92] N.H. NATCHRIEB et G.S. HANDLER,
Acta Met., 2, 797 (1954)
- [93] J. VAN LIEMPT,
Zeit. Physik, 96, 534 (1935)
- [94] H. SUGA, S.SEKI, et M. SUGISAKI,
Mol. Cryst., 1, 377 (1966)
- [95] B.N. OSHCHERIN,
Phys. Stat. Sol. (b), 43, K59 (1971)
- [96] H.R. GLYDE,
J. Phys. Chem. Solids, 28, 2061 (1967)
- [97] H.R. GLYDE,
Rev. Mod. Phys., 39, 373 (1967)
- [98] J. DE BOER,
Rept. Prog. Phys., 12, 341 (1949)
- [99] L.A. LINDEMANN,
Phys. Z., 11, 609 (1910) ;
K. CLAUS,
Z. Physik. Chem. Leipzig B31, 459 (1935).
- [100] G.B. GIBBS,
Acta Met., 12, 673 (1964)
- [101] R.E.D. Mc. CLUNG,
J. Chem. Phys., 51, 3842 (1969)
- [102] Ref. 24 p. 295
- [103] D.L. VANDERHART et H.S. GUTOWSKY,
J. Chem. Phys., 49, 261 (1968)
- [104] R. KUBO et K. TOMITA,
J. Phys. Soc. of Japan, 9, 888 (1954)
- [105] I. SOLOMON et J. EZRATTY,
Phys. Rev. 127, 78 (1962)

- [106] A.R. EDMONDS,
Angular momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, 1957
- [107] U. HAEBERLEN,
Z. Naturforsch. 25A, 1459 (1970)
- [108] P. RIGNY
(à paraître dans Physica)
- [109] B.C. JOHNSON et W.I. GOLDBURG
Phys. Rev. , 145, 380, (1966)
- [110] Réf. 25 p. 59
- [111] F. KOSTER, J.O. DIMMOCK, R.G. WHEELER et H.S. TATZ,
Properties of the thirty-two point-groups (M.I.T. Press 1963)
- [112] E.G. COX, D.W.J. CRUICKSHANK et J.A.S. SMITH,
Proc. Roy. Soc. (London) A 247, 1 (1958)
- [113] E.R. ANDREW et R.G. EADES,
Proc. Roy. Soc. , A 218, 537 (1953)
- [114] J.H. VAN VLECK,
Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
- [115] J. VIRLET et P. RIGNY,
Chem. Phys. letters, 6, 377 (1970)
- [116] Réf. 25, p. 139 ;
- [117] R.G. GORDON,
J. Chem. Phys. , 42, 3658 (1965)
- [118] S.C. NYBURG,
J. Chem. Phys. , 48 (1968), 4890 ;
L. MEYER, C.S. BARRETT et S.C. GREER,
J. Chem. Phys. , 49, 1902 (1968)
- [119] S.D. HAMMAN et J.A. LAMBERT,
Aust. J. Chem. , 7, 7,18,219 (1954) ;
J.A. LAMBERT,
Aust. J. Chem. , 12, 109 (1959).
- [120] A.G. de ROCCO et W.G. HOOVER,
J. Chem. Phys. , 36, 916 (1962).
- [121] M.D. Mc. KNLEY et T.M. REED,
J. Chem. Phys. , 42, 3891 (1965)
- [122] E.A. CUGGENHEIM et M.L. Mc. GLASHAN,
Proc. Roy. Soc. , A.206, 448 (1951)
- [123] F.A. GIANTURCO, C. GUIDOTTI, U. LAMANNA et R. MOCCIA,
Chem. Phys. letters, 10, 269 (1971)
- [124] P. CHARPIN,
communication privée.

- [125] J.E. ANDERSON,
J. Chem. Phys. , 43, 3575 (1965)
- [126] I. SOLOMON,
Phys. Rev. , 99, 559 (1955).
- [127] L.V. DMITRIEVA et V.V. MOSKALEV,
Sov. Phys. Solid State, 5, 1623 (1964)
- [128] C. DEVERELL,
Mol. Phys. 18, 319 - 325 (1970).
- [129] R.G. GORDON,
J. Chem. Phys. , 44, 1830 (1966)
- [130] R.J.C. BROWN, H.S. GUTOWSKY et K. SHIMOMURA,
J. Chem. Phys. 38, 76 (1963)
- [131] R.J.C. BROWN,
Chem. Phys. Letters, 2, 501 (1968)
- [132] J. GARCIN,
Thèse de 3° cycle, MONTPELLIER (1970)
- [133] M. ALEXANDRE,
Thèse de 3° cycle, ORSAY (1971)
M. ALEXANDRE et P. RIGNY
(à paraître dans Mol. Cryst. and Liq. Cryst.)
- [134] S. ALEXANDER, Rev. Sci. Instr. 32, 1066 (1961) ; A.G. REDFIELD et R.K. GUPTA,
J. Chem. Phys. 54, 1418 (1971)

Vu et approuvé
ORSAY, le 16 novembre 1971
Le vice-Président du Centre d'Orsay



A handwritten signature in dark ink, appearing to read "J. Culser". The signature is written in a cursive style with a large, looping initial.

